



LES UTILITÉS

LE LABORATOIRE

**MANUEL DE FORMATION
COURS EXP-PR-UT110
Révision 0.1**

LES UTILITÉS

LE LABORATOIRE

SOMMAIRE

1. OBJECTIFS	6
2. RÔLE DU LABORATOIRE	8
3. LES LABORATOIRES EN FILIALE	9
3.1. LABORATOIRE BASE	9
3.2. LABORATOIRE SITE	9
3.3. LABORATOIRE TERMINAL EXPÉDITION	10
3.4. AUTRES LABORATOIRES	10
4. INFRASTRUCTURE ET ÉQUIPEMENTS	11
4.1. INFRASTRUCTURE D'UN LABORATOIRE	11
4.1.1. Laboratoire base	11
4.1.2. Implantation sur site de production	11
4.2. EQUIPEMENTS D'UN LABORATOIRE	11
4.2.1. Equipements communs aux différents laboratoires	11
4.2.2. Equipement des sections huiles	13
4.2.3. Equipement des sections eaux	14
4.2.4. Equipement des sections gaz	15
4.3. EXEMPLE D'UN LABORATOIRE DE CHANTIER EN MER	17
5. GÉNÉRALITÉS SUR L'ÉCHANTILLONNAGE	20
5.1. RÔLE ET IMPORTANCE DE L'ÉCHANTILLONNAGE	20
5.1.1. Le point de prélèvement	20
5.1.2. La méthode de prélèvement	20
5.1.3. La conservation de l'échantillon avant analyse	21
5.1.4. Choix des emplacements	21
5.1.5. Marquage des échantillons	21
5.2. DISPOSITIFS CLASSIQUES D'ÉCHANTILLONNAGE	22
5.2.1. Piquage	22
5.2.2. Récipient immergé lesté	23
5.2.3. Vocabulaire	24
5.3. ÉCHANTILLONNAGE AUTOMATIQUE	25
6. LES ANALYSES	26
6.1. PRINCIPES DES MESURES PHYSICO-CHIMIQUES D'ANALYSE	26
6.1.1. La chromatographie	26
6.1.1.1. La chromatographie en phase gazeuse (CPG)	26
6.1.1.2. Principe et description d'un chromatographe classique CPG	27
6.1.1.3. Les analyses qualitatives	28
6.1.1.4. Les analyses quantitatives	29
6.1.1.5. Le chromatogramme	29
6.1.1.6. Principales grandeurs caractéristiques d'un pic	33
6.1.1.7. Les appareils de chantier	33
6.1.2. Titrage ou dosage par voie chimique en solution.	34
6.1.3. Spectroscopie	35

6.1.3.1. Spectroscopie d'absorption dans le visible et l'UV.....	35
6.1.3.2. Spectroscopie d'absorption atomique.....	36
6.1.3.3. Spectroscopie d'absorption dans l'infra rouge.....	38
6.1.3.4. Spectroscopie laser.....	39
6.2. COHÉRENCE DES RÉSULTATS ET INCERTITUDES	41
6.3. L'ANALYSE DES EAUX.....	44
6.3.1. Généralités	44
6.3.2. Méthodes d'analyse d'eau de chantier	45
6.3.3. Analyses.....	47
6.3.3.1. Mesure du pH.....	47
6.3.3.2. Mesure de la densité relative d'une eau.....	47
6.3.3.3. Résistivité et salinité totale d'une eau.....	48
6.3.3.4. Dosage des chlorures.....	48
6.3.3.5. Teneur en CO ₂ libre d'une eau.....	49
6.3.3.6. Teneur en oxygène dissous	49
6.3.3.7. Teneur en Fer total de l'eau	49
6.3.3.8. Dosage des cations.....	50
6.3.3.9. Teneur en sulfate des eaux.....	50
6.3.3.10. Teneur en sulfate des eaux.....	50
6.3.3.11. Teneur en carbonate et bicarbonate des eaux.....	51
6.3.3.12. Détermination du TA et TAC d'une eau.....	51
6.3.3.13. Teneur en Calcium et Magnésium (dureté totale)	51
6.3.3.14. Teneur en sulfite des eaux.....	52
6.3.3.15. Teneur en Phosphate Ortho.....	52
6.3.3.16. Teneur en silice.....	52
6.3.3.17. Teneur en chlore libre total d'une eau.....	52
6.3.3.18. Teneur en chlore libre et total.....	53
6.3.3.19. Turbidité d'une eau	53
6.3.3.20. Matières en suspension des eaux de rejet.....	54
6.3.3.21. Matières en suspension des eaux d'injection	54
6.3.3.22. Pouvoir colmatant d'une eau.....	54
6.3.3.23. Demande chimique en Oxygène d'une eau	55
6.4. L'ANALYSES DES HUILES ET DES CONDENSATS.....	56
6.4.1. Généralités	56
6.4.2. Masse volumique des produits pétroliers	58
6.4.3. Détermination de l'eau et des sédiments dans les pétroles bruts et les huiles combustibles	58
6.4.4. Détermination de la teneur en eau d'une huile par décantation	59
6.4.5. Mesure de la teneur en eau d'une huile par distillation	59
6.4.6. Teneur en eau d'une huile par Karl Fisher	59
6.4.7. Teneur en sel des bruts (méthode conductimétrique)	60
6.4.8. Dosage des chlorures dans les pétroles bruts et les produits pétroliers.....	61
6.4.9. Teneur en Hydrogène sulfuré (H ₂ S) et en Mercaptans (RSH) des hydrocarbures liquides	61
6.4.10. Pression de vapeur « Reid » (VPR) des produits pétroliers.....	61
6.4.11. Pression de vapeur « Reid » des produits pétroliers avec l'appareil SETAVAP	62

6.4.12. Détermination des points de trouble homologés et d'écoulement des huiles et des gaz oil	62
6.4.13. Mesure de la viscosité cinématique et calcul de la viscosité dynamique.....	63
6.4.14. Indice d'acidité des hydrocarbures liquides	63
6.4.15. Teneur en sable des hydrocarbures liquides	64
6.5. L'ANALYSE DES GAZ	65
6.5.1. Généralités	65
6.5.2. Analyse d'un gaz naturel sans condensat	67
6.5.3. Composition, pouvoir calorifique et masse moléculaire d'un gaz	67
6.5.4. Mesure du point de rosée eau	68
6.5.5. Calcul de la densité d'un gaz à partir de sa composition.....	69
6.5.6. Teneur en sulfure, en H ₂ S et en mercaptans d'un gaz.	69
6.5.7. Teneur en anhydride carbonique d'un gaz	69
6.5.8. Teneur en sodium des gaz doux	70
6.6. SYNOPSIS DES MESURES REALISEES AU LABORATOIRE EXPLOITATION...	71
6.6.1. Mesures sur les huiles et condensats stabilisés.....	72
6.6.2. Mesures sur les gaz, les condensats non stabilisés et les gaz naturels liquéfiés	74
6.6.3. Mesures sur l'eau d'injection et l'eau produite	76
6.6.4. Mesures liées à la surveillance des traitements	80
7. CONTRÔLES DES FLUIDES EN ASSISTANCE TRAITEMENT.....	86
7.1. TRAITEMENT ANTICORROSION	86
7.2. TRAITEMENT BACTÉRICIDE	87
7.3. EAUX DE RELEVAGE ET D'INJECTION	88
7.4. PROBLÈME D'ÉVACUATION DES FLUIDES VISQUEUX.....	88
7.5. FORMATION DE DÉPÔTS	89
7.6. PROBLÈMES DE SÉPARATION DE PHASES	89
7.7. TRAITEMENT DU GAZ.....	90
7.8. ORGANISATION DES CONTRÔLES DES TRAITEMENTS.....	91
7.8.1. Contrôle des quantités de produits chimiques injectés et de leur efficacité.....	91
7.8.2. Exemples de contrôle de l'efficacité des traitements.....	92
7.8.2.1. Rhéologie des fluides	92
7.8.2.2. Risques de dépôts	92
7.8.2.3. Séparation des phases	93
7.8.2.4. Pollutions bactériennes	93
7.8.2.5. Traitement du gaz.	94
7.8.3. Rapports de contrôles	94
8. HYGIÈNE SÉCURITÉ ET ENVIRONNEMENT.....	95
8.1. LES BONNES PRATIQUES.....	95
8.2. LA SÉCURITÉ DES PRODUITS.....	96
8.2.1. Les dangers des produits chimiques	96
8.2.2. Les incompatibilités et les règles de stockage des produits	98
8.2.3. Exposition aux solvants	99
8.3. FORMATION SÉCURITÉ SPÉCIFIQUE	101
8.4. EXEMPLE DE FICHE DONNEES DE SECURITE	101
9. CONCLUSIONS	115
10. GLOSSAIRE	116
11. SOMMAIRE DES FIGURES	117

12. SOMMAIRE DES TABLES	118
-------------------------------	-----

1. OBJECTIFS

Le but de ce document est d'informer les opérateurs de production non spécialisés, afin de leur donner les connaissances nécessaires à une bonne compréhension du rôle et du fonctionnement du laboratoire exploitation et sa place dans la chaîne de production et la conduite des installations.

Les installations pétrolières d'un champ et le processus de production constituent un ensemble très varié dont le fonctionnement répond à une multitude de fonctions et d'impératifs, et fait appel à des qualifications très diversifiées.

Il est donc tout à fait pertinent qu'un opérateur de production ait un minimum de connaissance de la fonction laboratoire, notamment son rôle, les principales nomenclatures qui régissent son activité et les moyens qui sont mis à la disposition de celui-ci sur les sites de production et sur base dans les filiales.

Ce document décrit aussi de façon succincte les opérations de traitement chimiques des effluents pétroliers ainsi que les tâches qui y sont rattachées ; le personnel d'exploitation affecté au laboratoire étant amené à intervenir au quotidien dans cette fonction.

La fonction traitement, prise dans son sens le plus général, et le rôle du laboratoire sont primordiaux dans la chaîne de production pétrolière et ils sont tout à fait complémentaires dans le sens où il ne peut y avoir de bons traitements sans bons contrôles. Ce sont les résultats fournis par le laboratoire qui permettent à l'exploitant d'ajuster, tester et évaluer la marche des procédés. Ces résultats sont acquis par toutes sortes d'analyses et de contrôles réalisées sur les flux. Ils ont pour but une connaissance directe de la composition physico-chimique des flux, mais ils doivent aussi permettre de quantifier un certain nombre de propriétés particulières en relation avec la bonne marche de la chaîne de production, mais aussi en relation avec l'intégrité physique des équipements (protection et corrosion).

Les résultats des analyses sont déterminants aussi pour permettre de recalibrer les indications de capteurs permanents qui sont de plus en plus utilisés par l'instrumentation de contrôle en ligne des effluents. Les résultats d'analyse produits par le laboratoire font toujours référence en cas d'indication douteuse fournie par un capteur en ligne ou une sonde automatique, et prévalent toujours en cas de doute et après confirmation du résultat par répétition de la mesure si besoin.

Bien que les informations contenues dans ce document puissent se recouper avec celles du référentiel technique, elles ne constituent ici ni des normes ni des règles internes ; elles sont données dans un but pédagogique permettant de mieux appréhender la raison d'être et les apports de la fonction laboratoire en exploitation.

Ce document consiste donc :

- ✚ A informer et sensibiliser l'ensemble des intervenants sur le rôle et les attributions du laboratoire en leur donnant une monographie de toutes les tâches ponctuelles

se rattachant à la fonction sachant que l'organisation de celles ci peut varier d'une filiale à une autre

- ✚ A leur donner en première approche un minimum de connaissances sur les techniques du laboratoire d'exploitation pétrolière : Méthodes d'analyse et équipements standards.
- ✚ A les sensibiliser sur les responsabilités mises en en jeu.
- ✚ A les informer et les sensibiliser sur tous les aspects sécurité produits et respect de l'environnement qui découlent des activités traitement et laboratoire.

2. RÔLE DU LABORATOIRE

Le laboratoire est un des éléments essentiels dans le suivi et le contrôle des traitements.

Les responsabilités rattachées à l'ensemble de cette fonction (traitement et laboratoire) ne doivent pas être trop dispersées, Il est donc logique qu'il soit rattaché autant que faire se peut à la fonction Support Technique des opérations. Le laboratoire a pour vocation les tâches suivantes :

- ✚ Vérifier la qualité des produits expédiés (normes commerciales), huile, gaz et condensats.
- ✚ Participer à la surveillance et au contrôle d'efficacité des différents traitements, désémulsifiants, bactéricides, anti-corrosion, anti-dépôts, etc.
- ✚ Contribuer au maintien de la qualité de l'environnement en analysant les eaux de rejet.
- ✚ Contribuer à la sélection des produits chimiques de traitement et au contrôle de leurs qualités et performances.
- ✚ Aider à la connaissance de la composition des fluides de production pour permettre à l'exploitant de suivre le bon fonctionnement des puits, la bonne marche des procédés de traitement et d'évacuation des fluides produits.
- ✚ Dans la plupart des cas, procéder ou faire procéder par les producteurs aux échantillonnages sur site, ou, lorsque cela n'est pas le cas fournir les règles et standards liés à l'échantillonnage.

3. LES LABORATOIRES EN FILIALE

Toutes les analyses en laboratoire font l'objet de normes et procédures. La description des analyses et mesures effectuées dans les laboratoires de production ainsi que les méthodes recommandées font l'objet du GM EXP 133. Les filiales disposent d'une marge d'adaptation des protocoles expérimentaux, excepté toutefois concernant le laboratoire de chargement. Dans ce laboratoire situé sur les terminaux d'expédition (oléoduc) ou de chargement (FPSO), le contrôle des produits perdrait son caractère officiel si les normes d'analyse contractuelles n'étaient pas scrupuleusement suivies.

Cependant pour les autres laboratoires et des raisons souvent liées à des problèmes d'approvisionnement spécifiques en équipement et matériels, les filiales peuvent adopter des protocoles expérimentaux différents.

3.1. LABORATOIRE BASE

Le laboratoire base doit être à même de réaliser toutes les analyses et tous les contrôles demandés par la filiale en routine ; ceci concerne :

- ⊕ Les hydrocarbures liquides, huiles et condensats
- ⊕ Les gaz, acides ou non
- ⊕ Les eaux de production, de procédés, d'injection

En général le laboratoire base comprend trois sections correspondant chacune à un fluide :

- ⊕ Laboratoire huile, condensats et dépôts
- ⊕ Laboratoire eaux
- ⊕ Laboratoire gaz

Il supervise les activités des laboratoires de site et de chargement de rattachement.

3.2. LABORATOIRE SITE

Le laboratoire site est équipé pour suivre la qualité des traitements et contrôler la qualité des rejets.

Le nombre d'analyses effectuées sur site est généralement très limité, les autres analyses sont effectuées au laboratoire base de la filiale.

- ⊕ Teneur en eau et sédiments (BSW)
- ⊕ Teneur en huile des eaux de rejets,
- ⊕ Teneur en sel de l'huile,
- ⊕ Teneur en fer des eaux,
- ⊕ Kit de numération de bactéries

3.3. LABORATOIRE TERMINAL EXPÉDITION

Ce laboratoire est installé sur un terminal marin ou terrestre il peut aussi être installé sur un FPSO reliés à un terminal marin et dans ce cas il peut cumuler les fonctions des laboratoires base et site mentionnées précédemment.

Les analyses effectuées par ce laboratoire portent principalement sur les spécifications commerciales des huiles ou des gaz, à savoir :

- ⊕ Mesure de la teneur en eau d'un brut ou d'un gaz
- ⊕ Mesure de la teneur en sédiments de l'huile
- ⊕ Mesure de la teneur en sel
- ⊕ Analyse des composés soufrés du gaz.
- ⊕ Masse volumique et densité.
- ⊕ Viscosité

Ces analyses dites commerciales sont effectuées sur des échantillons prélevés au cours des chargements par des échantillonneurs automatiques de manière à obtenir un échantillon représentatif de la cargaison.

3.4. AUTRES LABORATOIRES

Ils sont cités à titre indicatif, car leurs attributions sortent de l'objet du présent document. Ces laboratoires apportent cependant leur assistance aux filiales soit en cas de besoins ponctuels soit dans le cadre d'une assistance périodique contractuelle.

- ⊕ Laboratoire recherche
- ⊕ Laboratoire du centre technique
- ⊕ Laboratoire raffinage

4. INFRASTRUCTURE ET ÉQUIPEMENTS

4.1. INFRASTRUCTURE D'UN LABORATOIRE

4.1.1. Laboratoire base

Suffisamment de paillasse dont 75 % aménagée sous hotte aspirante adaptée à la pressurisation.

Les produits toxiques de laboratoire (méthanol..) sont stockés dans une armoire sous clé. Certains produits (peroxydes..) sont stockés à l'écart et au frais (risques d'explosion).

La conception et la construction d'un laboratoire à terre (laboratoire base) se font suivant les référentiels nationaux du pays d'accueil ou à défaut par application des règles et codes de construction internationaux.

4.1.2. Implantation sur site de production

L'accès au laboratoire se fait par un SAS étanche. Le laboratoire site, à terre ou offshore est situé à l'écart des zones de vibration et si possible en zone classée2.

Le dimensionnement et l'organisation type d'un laboratoire sur champ on ou off shore est de l'ordre de :

- ⊕ Surface au sol 15 m2
- ⊕ Stockage pour les matériels et produits.
- ⊕ Stockage gaz comprimés et produits à l'extérieur avec un bac de rétention pour les produits organiques dangereux en tenant compte des incompatibilités des produits entre eux.

4.2. EQUIPEMENTS D'UN LABORATOIRE

4.2.1. Equipements communs aux différents laboratoires

Tout laboratoire pétrolier est équipé :

- ⊕ D'un mobilier technique :
- ⊕ Une longueur suffisante de paillasse sous lesquelles sont disposés des éléments de rangement.

- ✚ Des hottes aspirantes destinées à la manipulation des produits inflammables ou toxiques
- ✚ Des éviers à eau pour le lavage et rinçage des matériels
- ✚ Des éviers spécifiques pour les hydrocarbures reliés à des cuves de réception situées à l'extérieur du laboratoire

D'un réseau de distribution des fluides nécessaires :

- ✚ Eau froide
- ✚ Eau chaude
- ✚ Gaz
- ✚ Air comprimé
- ✚ Oxygène
- ✚ Courant électrique

D'un mobilier standard :

- ✚ Un bureau, une chaise
- ✚ Des tabourets
- ✚ Des étagères murales.
- ✚ Des placards

Des produits et matériels suivants :

- ✚ Produits chimiques, réactifs liquides et papiers réactifs courants.
- ✚ Produits chimiques requis pour la préparation des solution titrantes spécifiées dans les protocoles d'analyse.
- ✚ Verrerie courante (éprouvettes, ampoules à décanter, béchers, burettes et pipettes, fioles jaugées ...)
- ✚ Verrerie normalisée selon les exigences des normes et procédures du laboratoire (flacons laveurs des gaz, bouilleur d'extraction à reflux..)
- ✚ Petit matériel (thermomètres. trompe à eau, poires aspirantes, matériel et produits de nettoyage...)

- ⊕ Matériel pour échantillonnage (bouteilles, bidons , flacons et seringues stériles..)

4.2.2. Equipement des sections huiles

Le laboratoire d'analyse des huiles et condensats comporte au minimum les équipements suivants ; ceux ci peuvent être adaptés au type de production à prendre en compte.

Equipements spécifiques de sécurité :

- ⊕ Mise à la terre des appareils.
- ⊕ Extincteurs spécifiques aux hydrocarbures.
- ⊕ Détecteurs d'hydrocarbures gazeux et H₂S si nécessaire.
- ⊕ Hottes adaptées à la pressurisation.

Matériels :

- ⊕ Centrifugeuse (six têtes).
- ⊕ Bain thermostaté.
- ⊕ Salinomètre.
- ⊕ Aréomètre.
- ⊕ Balance (précision du centigramme monoplateau électronique).
- ⊕ Etuve.
- ⊕ Thermomètres.
- ⊕ Outillage.
- ⊕ Raccords et flexibles de branchement pour les opérations d'échantillonnage.

Produits :

- ⊕ Réactifs chimiques (voir normes des mesures à effectuer).
- ⊕ Papiers filtres.
- ⊕ Papiers de nettoyage (type essuie-tout).
- ⊕ Produits d'entretien et de nettoyage des hydrocarbures.

Verrerie spécifique : voir normes des mesures à effectuer.

Verrerie courante :

- ⊕ ampoules à décanter de divers volumes, éprouvettes, béchers, erlenmeyers, entonnoirs etc.
- ⊕ bouteilles (un litre) et bidons (deux litres) pour échantillonnage.

4.2.3. Equipement des sections eaux

Le laboratoire d'analyse des eaux comporte au minimum les équipements suivants ; ces équipements peuvent être adaptés au type de production à prendre en compte.

Matériels :

- ⊕ pHmètre.
- ⊕ Malette "Hach".
- ⊕ "Test kits".
- ⊕ Réfrigérateur.
- ⊕ Etuve.
- ⊕ Balance de précision (au 1/10ème de milligramme).
- ⊕ Incubateur.
- ⊕ Dessicateurs.
- ⊕ Générateur d'eau distillée.
- ⊕ Papier filtre.
- ⊕ Filtres millipore ou compteur de particules (granulomètre).
- ⊕ Agitateurs magnétiques chauffants et barreaux magnétiques.

Produits :

- ⊕ Réactifs chimiques (voir normes des mesures à effectuer).
- ⊕ Produits de nettoyage de la verrerie.
- ⊕ Papier de nettoyage "essuie-tout".

Verrerie et matériels divers spécifique : voir la liste des normes des mesures à effectuer.

Verrerie et matériels divers courante : éprouvettes, pipettes automatiques, béchers, entonnoirs, erlenmeyers, pipettes, burettes, poire aspirante, trompe à eau, fioles jaugées, compte-gouttes, flaconnage, seringues stériles jetables (1 cm^3) etc.

4.2.4. Equipement des sections gaz

Le laboratoire d'analyse des gaz comporte au minimum les équipements suivants ; ces équipements peuvent être adaptés au type de production à prendre en compte.

Matériels :

- ⊕ Chromatographe équipé d'un four à programmation de température et d'une vanne à gaz.
- ⊕ "Dew point tester" ou similaire.
- ⊕ Enregistreur - intégrateur - colonnes conditionnées.
- ⊕ Etuve (chauffage des bouteilles d'échantillonnage) (voir paragraphe Sécurité).
- ⊕ Réfrigérateur (50 litres).
- ⊕ Alimentation stabilisée.
- ⊕ Seringues, aiguilles.
- ⊕ Pièces de rechange du chromatographe.
- ⊕ Sécheur de gaz.
- ⊕ Pompe à vide (à palette) avec piège.
- ⊕ Baromètre, compteur à gaz.
- ⊕ Outillage.
- ⊕ Raccords et flexibles de branchement pour les opérations d'échantillonnage.

Produits :

- ⊕ Propane ou gaz carbonique ("Dew point tester").
- ⊕ Hélium (pureté : 99,5 %).

- ⊕ Hydrogène
- ⊕ Mélanges gazeux étalons chromatographiques (voir Laboratoire Central).
- ⊕ Eau distillée.
- ⊕ Réactifs chimiques (voir normes des mesures à effectuer).

Verrerie normalisée : pour barbotage des gaz pour mesure de la teneur en gaz acides CO_2 et H_2S .

Verrerie courante :

- ⊕ pipettes, éprouvettes, béchers, fioles à vide, erlenmeyers....
- ⊕ matériel d'échantillonnage (sondes, bouteilles, voir tableaux d'échantillonnage).

4.3. EXEMPLE D'UN LABORATOIRE DE CHANTIER EN MER

Laboratoire	Production Huile	Production Gaz	Traitement Eaux	Huile + Gaz + Eau
Type de mesures	Eau et sédiments (BSW) Salinité, Densité	Point de rosée (eau) Pouvoir calorifique Teneur en H ₂ S Composition	PH Matières en suspension Teneur en HC, O ₂ , Chlore	Toutes mesures
Dimensions				
Surface laboratoire	16 m²	12 m² (3 x 4)	24 m² (6 x 4)	42 m²
Surface stockage	5 m²	4 m²	8 m²	
Longueur de paillasse	5 ml	5 ml	10 ml	17 ml
Longueur d'évier	1,2 ml	0,6 ml	1,2 ml	
Longueur de hotte aspirante	1,5 ml			
Electricité				
Courant 3 x 380 V				
Courant 3 x 220 V	Oui			
Courant 24 V / 48 V DC	Oui			
Courant ondulé		Oui		Oui
Fluides courants				
Eau froide	Oui			
Eau chaude	Oui			
Eau déminéralisée		Oui		
Fluides laboratoire				
Propane (C3H8)		Oui		Oui
Gaz carbonique (CO2)				
Hélium (He)		Oui		Oui
Oxygène (O)			Oui	
Argon (A)				
Azote (N2)				
Acétylène (C2H2)				
Hydrogène (H)				
Air comprimé Cat.1	Oui (10 bar)			
Air comprimé Cat.2				
Evacuations				
Eaux usées	Oui			
Hydrocarbures liquides	Oui			

Conditions d'ambiance				
Température	18 à 22 °C			
Hygrométrie	50% +/- 10			
Surpression (selon class. zone)	Spécifications particulières			
Dépression (selon class. zone)	Spécifications particulières			
Produits utilisés et stockés				
Mercure	Non			
Réactif chimique	Oui			
Mélange gazeux étalons				
Chromatographie		Oui		
Papiers filtres	Oui		Oui	
Produit nettoyage verrerie			Oui	
Papier nettoyage essuie-tout	Oui		Oui	
Produit nettoyage hydrocarbures	Oui			Oui
Solvants	Oui			
Signalisations et alarmes - Local				
TA équipements instruments	Oui			
TS équipements instruments	Oui			
TS expériences en cours	Oui			
Signalisations et alarmes – Salle de contrôle				
TA équipements instruments	Oui			
TS équipements instruments	Oui			

Table 1: Caractéristiques et niveaux d'équipements minimum d'un laboratoire de chantier en mer

Figure 1: Plan type avec implantation des équipements

5. GÉNÉRALITÉS SUR L'ÉCHANTILLONNAGE

5.1. RÔLE ET IMPORTANCE DE L'ÉCHANTILLONNAGE

De la qualité de l'échantillonnage dépend la représentativité de la mesure effectuée par la suite en laboratoire. Il ne peut y avoir de bonne analyse sans bon échantillonnage.

Les points importants pour obtenir un échantillon représentatif sont :

- ⊕ Le point de prélèvement
- ⊕ La méthode de prélèvement
- ⊕ La conservation de l'échantillon avant analyse
- ⊕ Choix des emplacements
- ⊕ Marquage des échantillons

5.1.1. Le point de prélèvement

Pour une installation nouvelle, les points de prélèvement sont définis dans l'étude d'ingénierie, pour une installation ancienne, ils sont la plupart du temps rajoutés ou modifiés selon les recommandations du laboratoire.

Les principaux critères sont :

- ⊕ La nature de l'échantillon à obtenir
- ⊕ Les quantités d'échantillon à prélever

5.1.2. La méthode de prélèvement

Les méthodes de prélèvement sont en principe décrites dans la norme correspondant à l'analyse à effectuer, certaines méthodes spécifiques peuvent être demandée par le laboratoire.

Il est important de prendre en compte :

- ⊕ Le conditionnement de l'échantillon au moment du prélèvement

Ce point est particulièrement important dans les cas de recherche bactérienne, d'analyses de type PVT, d'analyse d'hydrocarbures dans l'eau, de demande en

oxygène ou de dosage de l'oxygène dissous dans l'eau. La description du conditionnement est généralement incluse dans la procédure d'analyse. Le cas échéant, le laboratoire doit fournir le protocole exact si celui-ci est différent de la norme.

- ⊕ Le repérage par étiquetage accompagné éventuellement des précautions relatives à la nature du produit :

Le repérage doit comprendre le nom du site et du champ, le lieu de prélèvement et sa nature, date et heure et nom du responsable de l'échantillonnage, accompagné éventuellement des phrases de risque et conseils de prudence qui conviennent.

5.1.3. La conservation de l'échantillon avant analyse

Certains échantillons doivent être conservés sous pression et/ou au froid, ou à la T° de prélèvement. Par exemple pour la mesure du point d'écoulement d'un brut, le passé thermique de celui-ci a une influence non négligeable sur le résultat ; de manière générale toute variation inopportune de T° sur un brut paraffinique échantillonné, peut affecter les propriétés rhéologiques et influencer le résultat des mesures du laboratoire.

5.1.4. Choix des emplacements

Le nombre, le volume, le mode de prélèvement, le conditionnement et le transport des échantillons dépendent essentiellement des informations recherchées ou des analyses et des essais à réaliser.

Le point de prélèvement est choisi et équipé de façon à obtenir effectivement l'échantillonnage représentatif désiré.

5.1.5. Marquage des échantillons

Pour permettre l'identification correcte des échantillons, on utilise :

- ⊕ Une étiquette standard d'échantillonnage propre à la filiale (à remplir immédiatement par l'opérateur) ;
- ⊕ Une fiche d'accompagnement (à remplir par le superviseur avant expédition de l'échantillon pour analyse).

5.2. DISPOSITIFS CLASSIQUES D'ÉCHANTILLONNAGE

Deux dispositifs sont fréquemment utilisés :

- ✚ le piquage,
- ✚ le récipient immergé lesté.

5.2.1. Piquage

Champ d'application :

- ✚ tous fluides,
- ✚ toutes capacités et conduites.

Description suivant le point de prélèvement :

- ✚ prélèvement sur bac (voir figure): Le tube de prélèvement doit se prolonger d'au moins 10 cm à l'intérieur du bac (sauf pour les bacs à toit flottant).

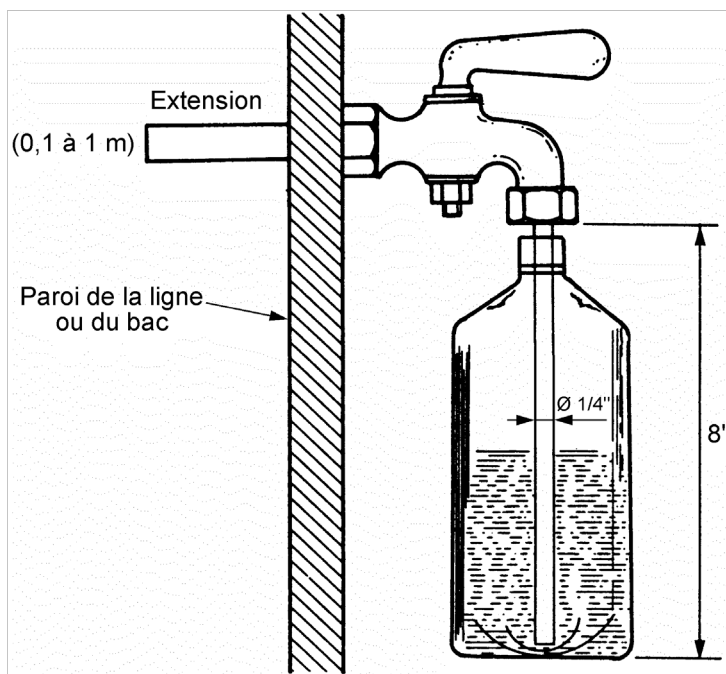


Figure 2: Assemblage pour prélèvement sur bac

- ✚ prélèvement sur conduite : voir figure 2 ci-après. Le piquage est situé de préférence sur une partie ascendante verticale de conduite et en aval d'un équipement

permettant d'assurer un mélange homogène du fluide (pompe, orifice, etc.). Le tube de prélèvement sera lui-même horizontal.

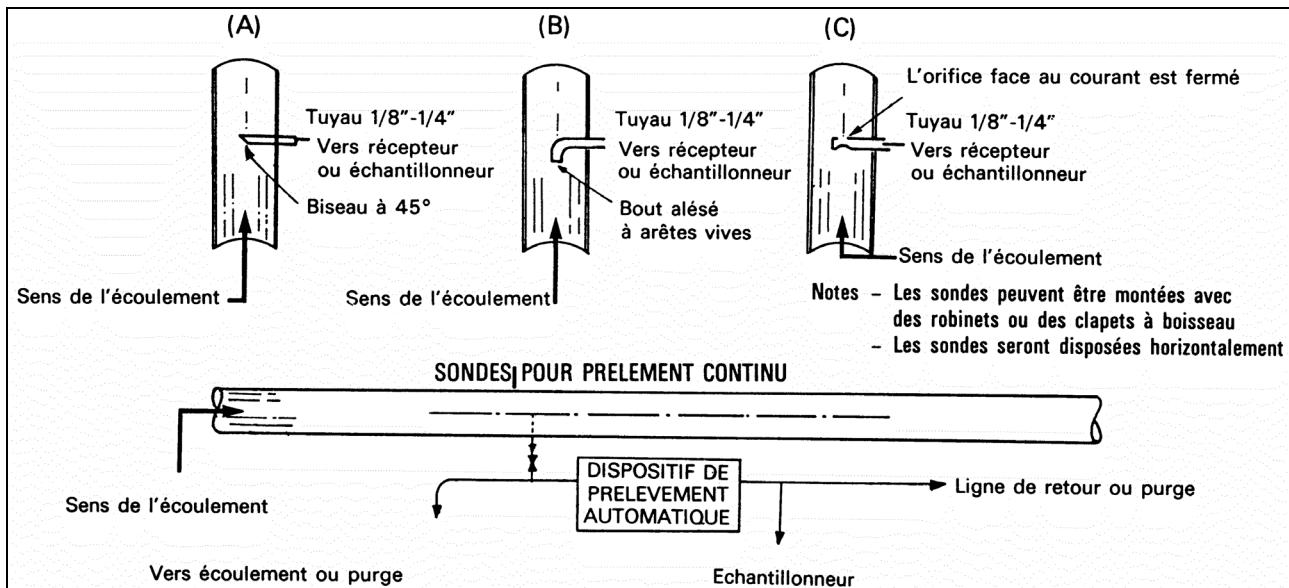


Figure 3: Assemblage pour prélèvement sur conduite (selon norme ASTM D.20.55-T)

5.2.2. Récipient immergé lesté

Champ d'application :

- ⊕ liquides non volatils dans les conditions de stockage (tension de vapeur Reid inférieure à 1 bar),
- ⊕ capacités de dimensions importantes.

Description :

- ⊕ bouteilles ou éprouvettes conformes à la norme NF M 07-001,
- ⊕ « bonbonne » de sondage type bac de stockage
- ⊕ bouteilles à ouverture et fermeture commandées.

5.2.3. Vocabulaire

Echantillon de tête

L'échantillon de tête est prélevé 150 mm au-dessous de la surface.

Echantillon du haut

L'échantillon du haut est prélevé au milieu du tiers supérieur du contenu du réservoir, ou conduite.

Echantillon du milieu

L'échantillon du milieu est prélevé au milieu du contenu du réservoir, ou conduite.

Echantillon du bas

L'échantillon du bas est prélevé au milieu du tiers inférieur du contenu du réservoir, ou conduite.

Echantillon du fond

L'échantillon du fond est prélevé dans le produit se trouvant au contact du fond d'un réservoir ou conduite.

Echantillon par mélange d'un réservoir unique

L'échantillon "par mélange" d'un réservoir unique est un mélange des échantillons du haut, du milieu et du bas.

Ce mélange doit se faire proportionnellement aux volumes du produit contenu dans chaque tranche. Ainsi, dans le cas d'un réservoir cylindrique vertical, le mélange doit être constitué par des quantités égales des trois échantillons.

Echantillon continu

L'échantillon continu est prélevé sur une canalisation transportant le produit de manière telle qu'il donne une moyenne représentative du courant pendant une certaine période d'écoulement.

5.3. ECHANTILLONNAGE AUTOMATIQUE

Il concerne les liquides, l'échantillonnage automatique se pratique principalement sur les postes de chargement au niveau des boucles de comptage.

On trouve aussi des échantillonneurs automatiques sur les sites de production au niveau des points d'expédition de la production après traitement (départ stockage terminal), pour avoir un échantillon moyen journalier et une indication de la qualité moyenne de la production expédiée sur 24 heures (ex : suivi BSW et salinité d'un brut).

On trouve aussi des échantillonneurs automatiques sur les points de rejet des eaux de production pour suivre les quantités d'hydrocarbures en rejet et vérifier si en moyenne les limitations imposées sont respectées.

Conditions de validité de l'échantillonnage automatique pour un brut chargé :

- ⊕ Fluide monophasique, comportement Newtonien.
- ⊕ Tension de vapeur < 14,7 psi

Principe de fonctionnement

- ⊕ Extraction directe ou via une boucle isocinétique au moyen d'un extracteur séquentiel programmable en volume de prélèvement et fréquence, proportionnellement au débit de comptage ou au temps.
- ⊕ Les prises sont maintenues en condition T ou P/T et sous agitation automatique dans certains cas pendant tout l'échantillonnage.

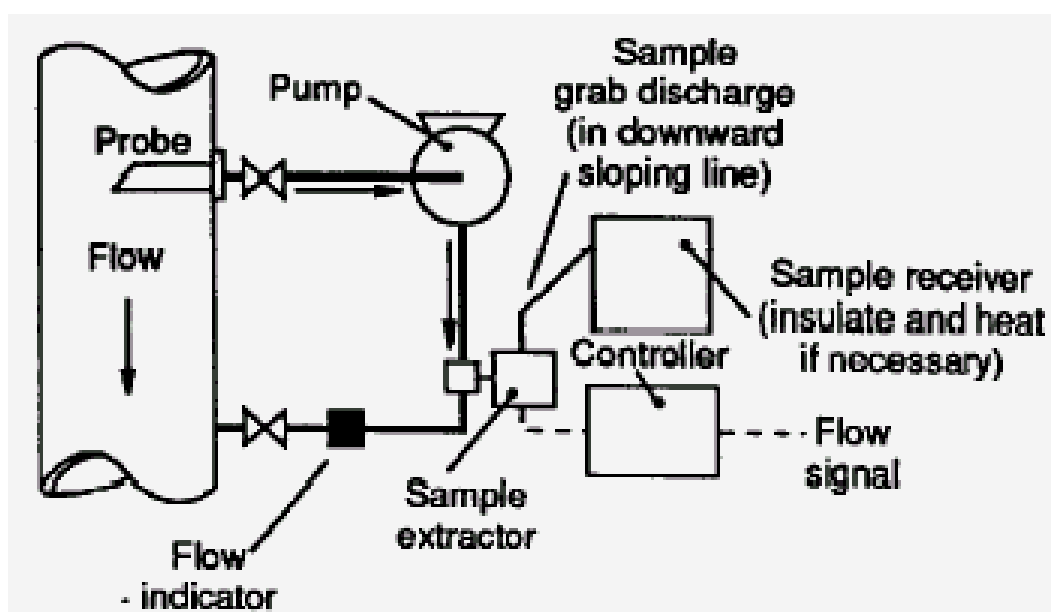


Figure 4: Boucle d'échantillonnage (selon ASTM D4177)

6. LES ANALYSES

6.1. PRINCIPES DES MESURES PHYSICO-CHIMIQUES D'ANALYSE

6.1.1. La chromatographie

La chromatographie est une méthode de séparation des constituants d'un mélange entre deux phases non miscibles :

- ⊕ Une phase mobile véhiculée par un fluide vecteur.
- ⊕ Une phase stationnaire de garnissage de la colonne de séparation.

Il existe deux types principaux de chromatographie sur colonne :

- ⊕ La chromatographie en phase gazeuse (CPG)
- ⊕ La chromatographie en phase liquide (CPL).

La chromatographie en phase gazeuse est basée sur une phase stationnaire solide avec laquelle la rétention des substances à analyser est la conséquence de l'adsorption physique.

La chromatographie en phase liquide est basée sur la séparation des ions ou des molécules en solution dans un solvant. Si la solution échantillon entre en contact avec une deuxième phase solide ou liquide, les différents solutés interagissent à des degrés variables avec l'autre phase en raison des différences d'adsorption, d'échange d'ions, de cloisonnement ou de taille. Ces différences permettent aux composants d'un mélange de se séparer les uns des autres et déterminent en sortie de colonne les temps de transfert des solutés

6.1.1.1. La chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Les analyses pétrolières font appel principalement à une chromatographie de type CPG, dans laquelle le mélange à analyser est injecté et vaporisé à chaud en tête de colonne, il est véhiculé le long du support stationnaire par un gaz vecteur neutre (hélium, azote..) de très grande pureté. Pendant le transfert, les équilibres de phase des constituants déterminent des temps de transit et des coefficients de partage qui aboutissent à une séparation complète des constituants dans la phase gazeuse en sortie de colonne.

Après séparation les constituants peuvent être détectés et analysés séparément par des moyens propres au chromatographe ou par couplage avec d'autres méthodes.

Les détecteurs classiques sont à conductivité thermique (catharomètre), ils ne détruisent pas les substances détectées mais ne donnent pas non plus d'information sur la nature des composés séparés.

A l'inverse on trouve des détecteurs plus sophistiqués qui permettent d'identifier les espèces séparées :

- ⊕ Détecteur à ionisation de flamme (FID), le plus universel.
- ⊕ Détecteur à photoionisation (PID).
- ⊕ Détecteurs à photométrie de flamme (DPF).

Le détecteur FID est utilisé pour la détection des hydrocarbures, ils offrent une lecture rapide, précise et continue de la concentration en HC, il est complété par le détecteur PID pour la détection des composés aromatiques.

Les détecteurs DPF permettent des mesures sensibles et sélectives des composés soufrés.

Signalons un type particulier récent de détecteurs DPF qui sont les détecteurs à photométrie de flamme pulsée (PFPD) qui présentent des performances remarquables car ils sont jusqu'à 5 fois plus sensibles et 500 fois plus sélectives qu'un détecteur conventionnel.

Le couplage entre une CPG et la spectrométrie de masse est bien trop lourd pour un laboratoire exploitation mais on le trouve dans les laboratoires centraux. il est utile tout de même de le signaler ici du fait de ses performances exceptionnelles. Il permet d'identifier les composés spectrographiés même si la séparation n'est pas très bonne. Les composés sont ionisés et spectrographiés ensuite d'après leur masse et en fonction de leur charge.

6.1.1.2. Principe et description d'un chromatographe classique CPG

Les échantillons liquides sont injectés dans la chambre de vaporisation à l'aide d'une seringue. La température est telle (c'est généralement celle du four) que la vaporisation est immédiate. Les limites de sensibilité sont très faibles, de l'ordre du nanogramme (ng) voir inférieures au ng selon les appareils.

Les produits à analyser sont le plus souvent directement volatilisables par dilution dans un solvant. On adopte généralement une température légèrement supérieure au point de vaporisation du constituant le moins volatil. D'un point de vue technique, la colonne est maintenue dans un four à bain d'air thermostaté.

Les support les plus conventionnels sont le « chromosorb »(brique réfractaire pilée) ou le « kieselguhr » (terre de diatomées), ou du quartz... Le liquide stationnaire est un hydrocarbure, un silicone, un ester, un polyol, caractérisé par sa température d'utilisation et sa polarité.

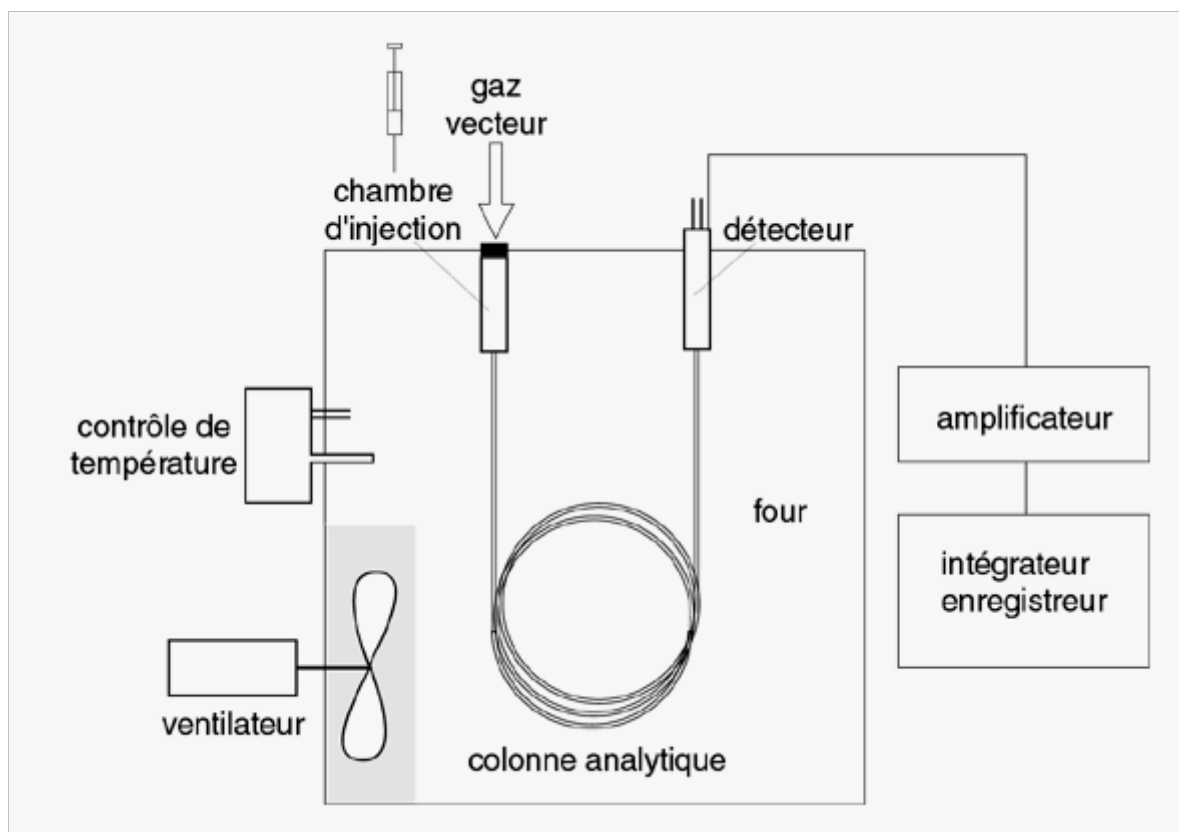


Figure 5: Schéma d'un chromatographe CPG

La colonne est généralement métallique en alliage noble. Diverses formes sont utilisées, la spirale est la plus répandue. En CPG d'adsorption on utilise des colonnes de 1 m de long ; en CPG de partage elles sont plus longues et peuvent atteindre 5 m. Il existe aussi des colonnes capillaires qui ont un pouvoir de séparation très élevé.

Le détecteur est un catharomètre ou un détecteur à ionisation de flammes (FID).

6.1.1.3. Les analyses qualitatives

Elles permettent l'identification des constituants d'un mélange.

Elles utilisent les temps de rétention.

Les temps de rétention (t_r) sont mesurés au sommet des pics chromatographiques.

Des tables peuvent être ainsi constituées avec pour référence la nature de la phase stationnaire et la température. Néanmoins, un certain nombre de contraintes existent au niveau du choix des étalons et l'on préfère souvent se référer à une échelle universelle, qui est celle des « indices de rétention » de KOVATS. Ces derniers sont fondés sur la relation linéaire constatée entre le logarithme du volume de rétention spécifique et le nombre n d'atomes de carbone du soluté.

6.1.1.4. Les analyses quantitatives

Une fois identifiés le ou les solutés intéressants, on procède à l'analyse quantitative par mesure de l'aire du pic d'éluion A_i représentant ce soluté.

L'aire d'un pic peut être déterminée par triangulation manuelle, mais aujourd'hui elle se détermine par intégration automatique informatisée.

Quand les pics sont très pointus et très étroits, on peut se contenter des mesures des hauteurs, alors pratiquement proportionnelles aux aires.

6.1.1.5. Le chromatogramme

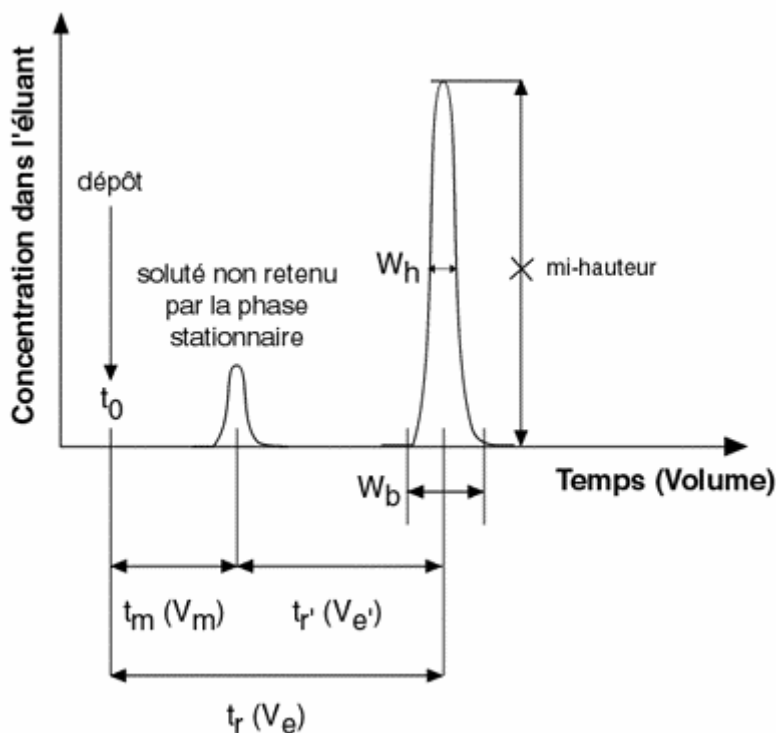


Figure 6: Chromatogramme de principe

Principales grandeurs caractéristiques d'une éluion sur un chromatogramme de principe :

t_0 : début de l'injection

V_m : volume mort de la colonne

t_m : temps mort

V_e : volume d'éluion (de rétention, V_r) d'un composé

t_r : temps de rétention (d'éluion, t_e) d'un composé

V_e (volume d'éluion) = d (débit) \times t (temps)

V_e' : volume d'éluion réduit ($V_e = V_e' + V_m$)

t_r' : temps de rétention réduit ($t_r = t_r' + t_m$)

W_b : largeur du pic à la base

W_h : largeur du pic à mi-hauteur

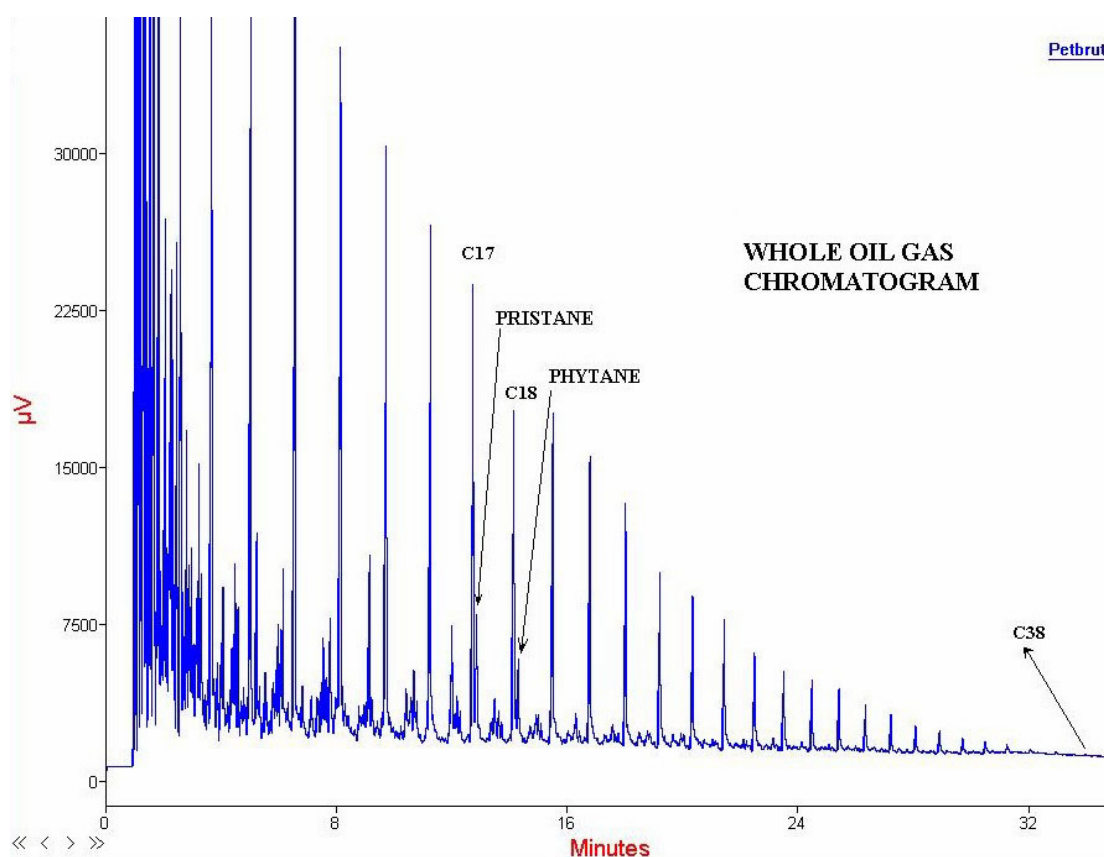


Figure 7: Exemple de chromatogramme (1)

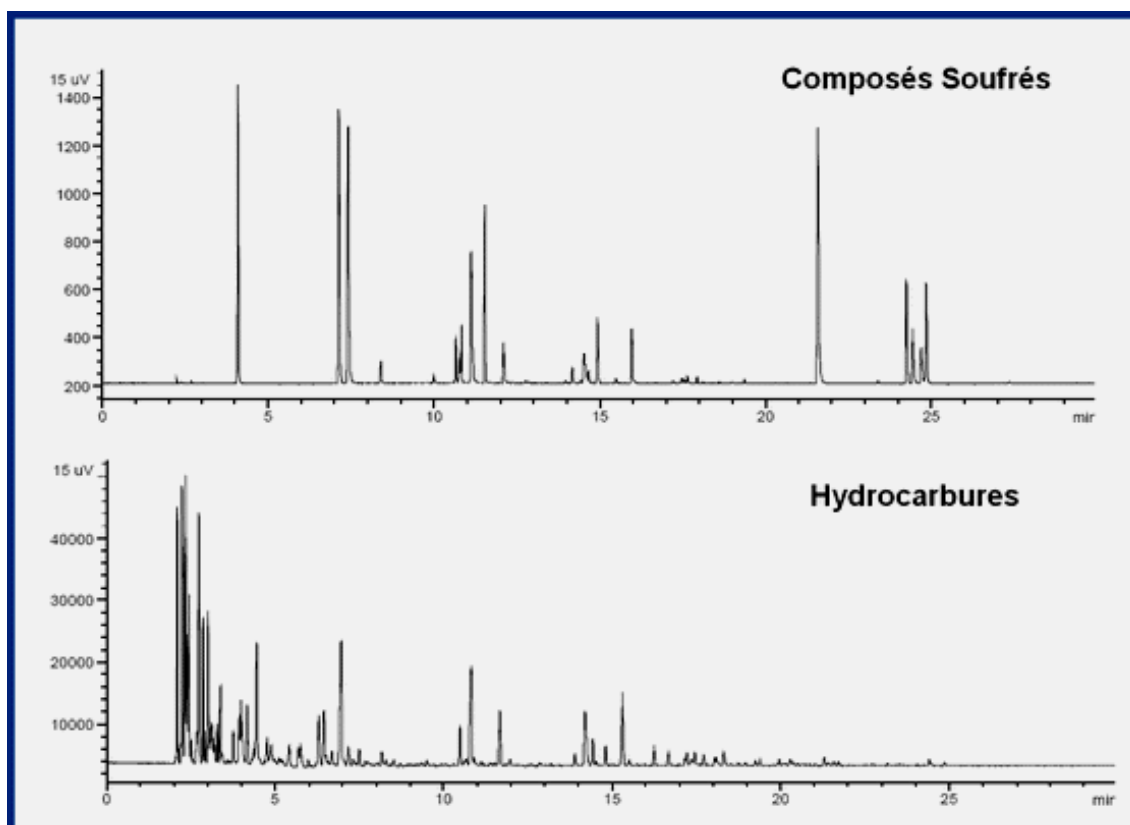


Figure 8: Exemple de chromatogramme (2)

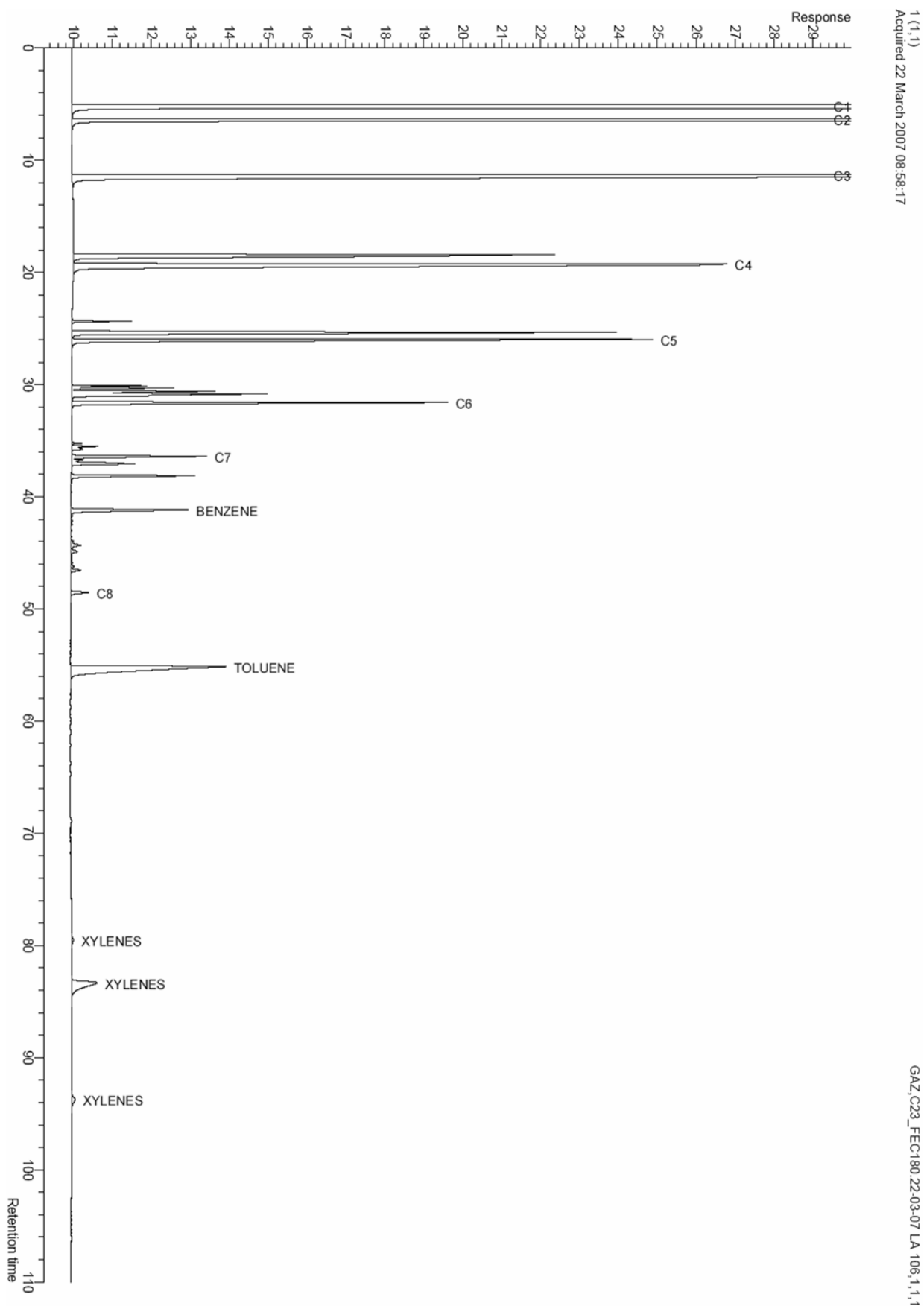


Figure 9: Chromatographie du gaz de Lacq

Peak N°	Peak name	Fit retention time	Area	% Area
1	C ₁	5,144	13310,909	81,25
2	C ₂	6,331	1278,675	7,81
3	C ₃	11,293	555,673	3,39
4	C ₄	19,245	480,101	2,93
5	C ₅	25,976	286,952	1,75
6	C ₆	31,587	196,235	1,20
7	C ₇	36,397	89,081	0,54
8	Benzene	41,160	34,031	0,21
9	C ₈	48,528	18,158	0,11
10	Toluene	55,139	104,026	0,64
11	Xylenes	79,525	1,28	0,01
12	Xylenes	83,349	23,605	0,14
13	Xylenes	93,725	3,397	0,02

Table 2: Données d'une chromatographie du gaz de Lacq

Remarques :

- ⊕ Les données du tableau sont fournies par l'équipement d'analyse
- ⊕ Dans ce cas précis, le % en surface correspond au % en masse des différents hydrocarbures du mélange d'hydrocarbures
- ⊕ Pour faire une analyse complète, il faut rajouter les autres composants quand ils existent dans le gaz (H₂S, CO₂, N, HC lourds/liquides, ...). Chacun de ces éléments est analysé et quantifié par une méthode d'analyse différente

Une fois que la quantification de chaque élément est connue, il faut faire une réconciliation de ces valeurs pour obtenir la concentration de chaque constituant du mélange (soit en % molaire, soit en % masse)

6.1.1.6. Principales grandeurs caractéristiques d'un pic

Pour calculer la surface on assimile le pic à un triangle, soit en traçant les tangentes aux points d'inflexion de la courbe et en calculant l'aire :

$$A_i = \frac{1}{2}H'w$$

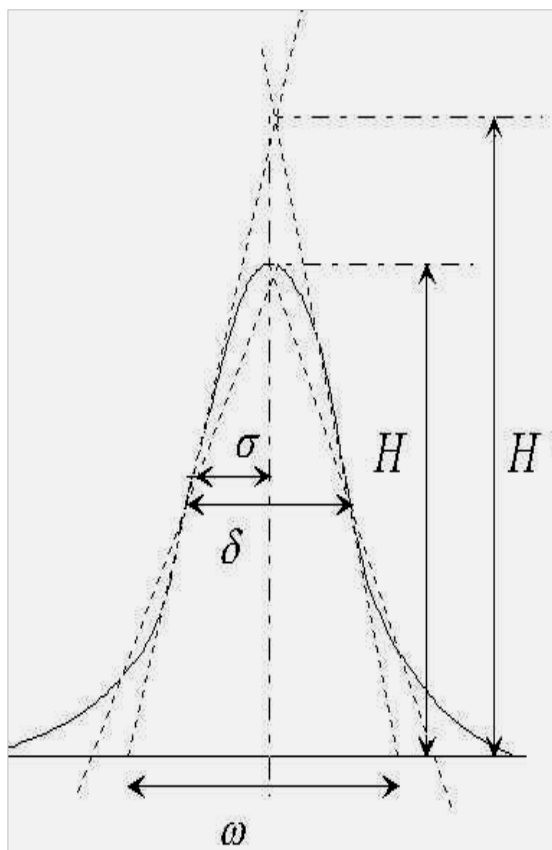
soit en mesurant la largeur à mi - hauteur et en calculant l'aire :

$$A_i = Hd$$

Figure 10: Caractéristiques d'un pic

Un pic est supposé gaussien, son élargissement est utilisé pour caractériser l'efficacité de la séparation. On définit ainsi un nombre de plateaux théoriques équivalents N pour la colonne, semblable au nombre de plateaux caractérisant une distillation fractionnée.

Différentes expressions équivalentes sont possible pour le calcul de N :



$$N = \left(\frac{t_r}{\sigma}\right)^2 \quad N = 16\left(\frac{t_r}{w}\right)^2 \quad N = 5,54\left(\frac{t_r}{\delta}\right)^2$$

Pour pouvoir comparer entre elles des colonnes de différentes longueurs, on définit la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT), de la manière suivante: $H = L/N$ où L est la longueur de la colonne.

6.1.1.7. Les appareils de chantier

La chromatographie en phase gazeuse est utilisée sur site pour analyser la composition des hydrocarbures gazeux.

Classiquement la chromatographie CPG fait appel à des appareils assez volumineux, mais les techniques ont beaucoup progressé et elle met aujourd'hui à la disposition des laboratoires des appareils de terrain relativement compacts et performants. Ceux ci présentent un grand intérêt et ne sont plus à négliger dans l'équipement du laboratoire de chantier ou pour des analyses de gaz en test de production.

Ces appareils à injection automatique donnent des chromatogrammes avec une rapidité impressionnante (1 à 2 mn) et autorisent un fonctionnement en séquence automatisé de mesure ; il sont donc aussi parfaitement adaptés à la conduite d 'analyse de gaz en ligne.

6.1.2. Titrage ou dosage par voie chimique en solution.

Cette catégorie de méthodes d'analyse est la plus simple et la plus répandue. La concentration d'un composé en solution est déterminée soit par titrage direct, soit par l'intermédiaire d'une ou plusieurs réactions de dosage.

Un titrage utilise la mesure d'une grandeur physico-chimique de la solution en relation directe avec la concentration de l'espèce à analyser et la détermination de celle-ci se fait au moyen d'une courbe d'étalonnage.

Un dosage par voie chimique utilise une réaction (totale et instantanée) entre une quantité inconnue du composé à analyser (X) et une autre espèce chimique utilisée comme réactif.

On détermine alors par dosage volumétrique avec le maximum de précision la quantité de réactif (R) nécessaire à la transformation complète de (X) ; on déduit ensuite la quantité de X présente dans la solution analysée en faisant un bilan matière sur la réaction. Le point du dosage correspondant à la transformation totale de X par R est appelé le point d'équivalence de la réaction, il doit être détecté de manière la plus précise possible.

Pour ce faire on a recours en fonction de la nature de la réaction à différentes méthodes qui utilisent comme pour le titrage, le suivi des variations d'une grandeur physico-chimique de la solution : Ph ; Potentiel Red / Ox ; potentiel ionique spécifique ; courbes de polarisation...

C'est en général la nature de la grandeur « physico-électrochimique » qui est suivie pendant l'analyse qui donne son nom à la méthode :

- ⊕ Conductimétrie.
- ⊕ Phmétrie
- ⊕ Potentiométrie
- ⊕ Ionométrie.
- ⊕ Polarographie.

Ces méthodes d'analyse demandent un niveau de qualification généralement peu élevé, toutefois celui ci ira en croissant dans l'ordre d'énoncé précédent des 5 méthodes qui sont citées.

Elles sont surtout appliquées aux analyses d'eau ; leur mise en œuvre demande peu de matériel et fait appel à des appareils de mesure peu coûteux par comparaison aux appareillages utilisés en chromatographie et spectrographie.

Toutefois les électrodes de mesure électrochimique peuvent présenter des difficultés et poser des problèmes de dérive ; les indications qu'elles donnent doivent être vérifiées régulièrement sur des solutions étalons et elles doivent faire l'objet d'un entretien soigné.

6.1.3. Spectroscopie.

La spectroscopie repose sur les propriétés qu'ont les atomes ou les molécules, lors du passage d'un état énergétique vers un autre, d'émettre ou d'absorber de l'énergie, il en résulte un spectre théorique d'émission ou d'absorption sous forme d'un spectre de raies caractéristique.

Il en découle différentes méthodes d'analyse (émission ou absorption) en fonction des modes d'excitation et d'interaction matière / rayonnement.

Les méthodes d'analyse les plus courantes appartiennent à la spectroscopie d'absorption et font appel à des rayonnements de basse énergie allant de l'Infra Rouge à l'Ultra Violet.

6.1.3.1. Spectroscopie d'absorption dans le visible et l'UV.

L'absorption d'un faisceau lumineux monochromatique dans un milieu homogène et isotrope est donnée par la loi de Beer-Lambert, elle est proportionnelle à la longueur du trajet optique suivi par cette radiation et à la concentration en solution des espèces absorbantes.

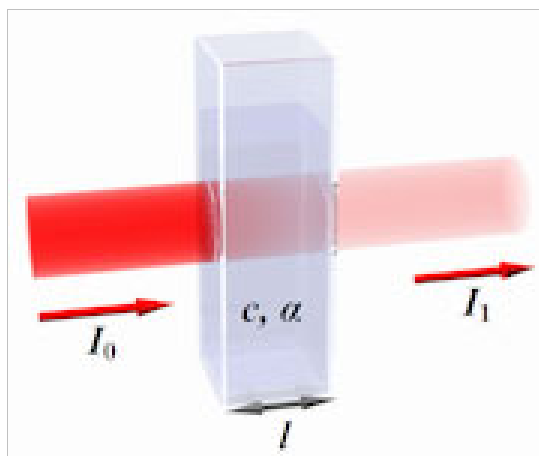


Figure 11: Principe de la spectroscopie

On a ($I_1 < I_0$) la Diminution de l'intensité d'un faisceau lumineux traversant un milieu d'épaisseur l pour lequel α est la constante d'absorption et c la concentration de l'espèce absorbante à analyser.

La loi de Beer-Lambert peut s'exprimer ainsi :

$$A_\pi = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C$$

Dans laquelle :

- ⊕ I / I_0 est la **transmittance** de la solution (sans unité).
- ⊕ **A** est l'**absorbance** ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).
- ⊕ ε est le **coefficient d'extinction molaire** (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'espèce considérée et de la température.
- ⊕ l est la **longueur du trajet optique** dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (en cm).
- ⊕ **C** est la **concentration molaire** de la solution en $mol.L^{-1}$

Cette équation est à la base de toute la spectrophotochimie analytique d'adsorption du fait que si l et ε sont connus, la concentration d'une substance peut être déduite de la quantité de lumière transmise par elle.

Cette technique d'analyse est principalement utilisée pour réaliser des dosages colorimétriques.

Tous les éléments sauf les alcalins sont dosables par spectrophotométrie d'absorption soit directement soit par complexation (formation d'un complexe) avec un réactif coloré .

Cette technique d'analyse procure :

- ⊕ une bonne sensibilité ;
- ⊕ une sélectivité par changement de longueur d'onde (α fonction de λ) ;
- ⊕ une grande simplicité des mesures .

Elle peut être aussi utilisée pour réaliser des titrages colorimétriques pour lesquels on compare 2 solutions : l'une de titre connu , l'autre de titre inconnu

6.1.3.2. Spectroscopie d'absorption atomique.

Cette méthode peut être utilisée pour doser un grand nombre d'éléments, on l'utilise principalement pour le dosage des métaux en solution.

Son schéma général est le suivant :

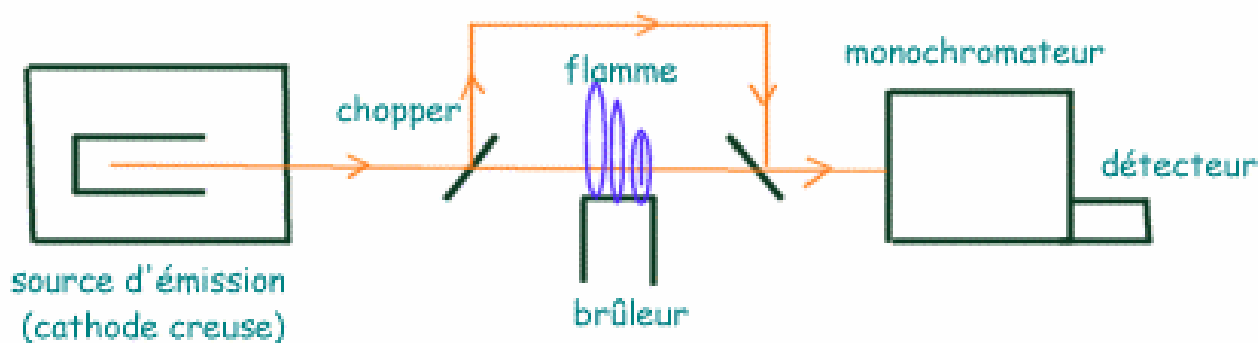


Figure 12: Schéma général de la spectroscopie d'absorption atomique

L'appareil se compose d'une source (lampe à cathode creuse), d'un brûleur et d'un nébulisateur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et à un dispositif d'acquisition.

La cathode de la lampe est constituée de l'élément que l'on veut doser. Ce procédé permet à la source d'émettre un spectre peu fourni avec des raies très fines. Ce sont des sources très stables avec une durée de vie importante. Il existe des cathodes pour chacun des éléments de la classification périodique.

Le « chopper » permet de séparer le faisceau issu de la cathode en 2. Une partie traversera la flamme et sera susceptible d'être absorbée, l'autre partie passe en dehors.

L'ensemble des 2 faisceaux grâce à un système de miroirs est renvoyé sur un monochromateur. Le double faisceau permet de compenser les variations de la source.

On injecte une solution dans le brûleur : les constituants sont vaporisés. Les atomes gazeux absorbent sélectivement le rayonnement en provenance de la source d'émission.

Pour alimenter le brûleur on utilise comme carburant l'acétylène (C_2H_2) et comme comburant soit de l'air comprimé, soit du protoxyde d'azote (N_2O) pour les températures les plus élevées.

Le brûleur est alimenté par une solution solvant liquide (S) + soluté (élément à doser en solution). Le solvant se vaporise en gaz, l'élément passe par plusieurs états successifs : d'abord en solution dans le solvant, ensuite solide à la vaporisation du solvant, puis liquide (fusion) et enfin gazeux.

Le monochromateur est calé sur une longueur d'onde particulière s'identifiant à une raie d'émission du spectre de l'élément source. On travaille sur cette raie qui subit une absorption dans la flamme, et qui est proportionnelle à la concentration de la substance.

Dans un appareil à double faisceau, le détecteur (PM) va voir alternativement la raie non absorbée et la raie qui a subi une absorption. En faisant le rapport des 2 signaux, on obtient l'absorbance (suivant Beer-Lambert) et la concentration de la substance.

L'appareil peut aussi être utilisé en photométrie de flamme (spectroscopie d'émission atomique dans ce cas) la méthode est utilisable uniquement avec les alcalins et les alcalino-terreux et elle est d'une très grande sensibilité.

Dans ce cas on injecte la solution comportant l'élément à doser dans la flamme. Le solvant s'évapore libérant les atomes. Ceux-ci sont excités thermiquement et portés à des niveaux électroniques élevés, puis ils retombent dans des niveaux électroniques inférieurs en émettant des photons. Ces photons sont envoyés vers le spectromètre qui mesure l'intensité du signal aux différentes longueurs d'onde. On montre que l'intensité émise est proportionnelle à la concentration de l'élément dosé.

6.1.3.3. Spectroscopie d'absorption dans l'infra rouge

Cette spectroscopie concerne la chimie organique car elle implique des transitions de faible énergie relevant des propriétés vibrationnelles des liaisons entre atomes.

Dans une molécule organique elle permet d'explorer les relations entre atomes liés et vibrant les uns vis-à-vis des autres et par rapport à l'ensemble de leurs voisins :

- ⊕ vibration suivant les axes de liaison = Vibration d'élongation.
- ⊕ vibration suivant les angles de liaison = Vibrations de déformation.

On peut donc facilement entrevoir que cette spectroscopie trouvera des applications dans un laboratoire d'analyse de produits pétroliers du fait que cet outil est capable d'identifier un composé organique ou diverses fonctions organique dans un mélange.

On rencontre plusieurs types de spectroscopie infrarouge mais la plus utilisée est une spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge moyen avec des énergies mises en œuvre qui correspondent à des longueurs d'ondes allant de 2,5 à 25 microns.

Il paraît inutile d'aborder ici une description complète d'un spectromètre d'absorption IR ; cependant il faut signaler un problème pratique important relatif à la réalisation des supports d'échantillons. En effet ceux ci doivent être transparents vis à vis de la gamme d'onde étudiée. Pour ce faire les supports d'échantillon, ainsi que tout le matériel optique IR sont fabriqués à partir de cristaux de NaCl ou de KBr, voir de cristaux d'iodure de césium pour les plus basses fréquences. Il apparaît donc de ce fait, que l'ennemi numéro un de la spectroscopie IR est l'eau, et plus généralement l'humidité du fait de l'absorption spectrale IR de l'eau, mais aussi compte tenu du caractère hygroscopique important des halogénures d'alcalin utilisés pour les optiques. Ce point faible fait qu'un spectromètre IR est à considérer comme fragile en climat tropical humide et sur chantier.

La source de radiation IR elle, est facilement obtenue à l'aide d'une lampe à incandescence et les détecteurs peuvent s'imaginer sur le principe des photopiles.

La principale application de la spectroscopie IR au laboratoire d'exploitation pétrolière est le dosage des hydrocarbures totaux dans les eaux de rejet. Cette méthode mérite d'être détaillée car elle est probablement aujourd'hui l'un des contrôles les plus routiniers et l'un des plus surveillés de la chaîne de production.

Le principe en est le suivant :

Les hydrocarbures présents dans les eaux de rejet constituent un mélange continu pouvant associer des molécules de tout type des plus légères aux plus lourdes mais qui en principe contiennent toutes des radicaux C-H. Or il se trouve que cette liaison simple associant un atome de carbone à un atome d'hydrogène présente une réelle spécificité en spectrométrie IR.

Il s'agit d'une vibration d'élongations de forte énergie et qui est relativement isolée de celles des autres liaisons sur le spectrogramme IR, la plage d'absorption de la liaison C-H se trouve entre 3,4 et 3,5 microns.

Par conséquent si on se règle sur cette plage d'absorption on va constater que le pouvoir absorbant d'un échantillon change énormément avec sa concentration en hydrocarbure.

Le seul problème est de s'affranchir du pouvoir absorbant de l'eau qui lui aussi est très important dans cette plage. Pour ce faire les hydrocarbures à doser et dispersés dans la phase eau, sont solubilisés par extraction dans un solvant insoluble ou très peu dans l'eau et présentant une bonne transparence IR dans la plage considérée. Cette extraction permet de préparer des échantillons sur lesquels ensuite on réalise un dosage direct par spectrométrie IR au moyen d'une courbe d'étalonnage réalisée avec la même huile que celle présente dans les rejets. Cette méthode donne de très bons résultats.

6.1.3.4. Spectroscopie laser

En marge de la spectroscopie conventionnelle on doit mentionner aujourd'hui le développement d'une technique d'analyse qui utilise un principe connu sous le nom de « spectroscopie mono-raie ».

Elle paraît très prometteuse et à déjà donné naissance à une gamme d'analyseurs de gaz particulièrement bien adaptés à l'analyse de terrain et au contrôle en ligne.

Ces analyseurs utilisent la technologie dite « Tunable Diode Laser » (TDLAS), d'adsorption par diode laser accordable.

La diode est choisie en fonction du composé gazeux à analyser, un peu à la manière d'une lampe source en spectroscopie d'absorption atomique.

Les techniques pratiques de mise en œuvre se différencient principalement par le type de parcours optique choisi pour réaliser l'appareil ; plus le trajet optique est important et plus la détection est bonne.

Le gros avantage de ce type d'analyseurs est qu'ils permettent des mesures non intrusives, ils sont robustes et fiables donc bien adaptés à la mesure en ligne et au monitoring de procédé.

La gamme d'analyse disponible est encore incomplète, mais elle se développe ; pour l' H_2S notamment on trouve sur le marché des analyseurs performants.

Il existe aussi des appareils automatiques à mesure extractive et à parcours optique multi réflexion qui procurent des seuils de détection remarquablement bas et qui sont particulièrement bien adaptés au monitoring de l' H_2S sur une conduite de gaz.

6.2. COHÉRENCE DES RÉSULTATS ET INCERTITUDES

En chimie analytique la vérification de la concordance des résultats et l'estimation des incertitudes, font partie du travail d'analyse.

Le laboratoire n'échappe pas à cette règle, surtout si les résultats sont destinés à permettre à l'exploitant de prendre de bonnes décisions.

Les qualités intrinsèques d'une bonne analyse portent sur trois points :

- ✚ **Elle doit être représentative de ce que l'on cherche.**

Dans ce domaine c'est la pertinence de l'échantillonnage qui est déterminant et qui de tous les critères est le plus important. En exploitation pétrolière la partie échantillonnage est très encadrée et suffisamment codifiée et intégrée dans les protocoles expérimentaux et les normes d'analyse pour que les sources d'erreurs soient limitées au maximum, du moins dans les cas où le contexte opérationnel est bien celui qui a été prévu par le protocole.

- ✚ **Elle doit être conduite suivant le protocole analytique prévu de manière à fournir l'exactitude et la précision attendue.**

Toutes les procédures normalisées font mention des incertitudes qui compte tenu de la méthode décrite, risquent d'entacher le résultat obtenu. Le § qui aborde cette question se situe toujours à la fin du texte de la norme.

- ✚ **Elle doit être adaptée à l'utilisation que l'on veut en faire.**

Même de bonne qualité une analyse peut néanmoins servir à rien si son résultat est inexploitable ou ne représente aucun intérêt pour l'exploitant. Il est inutile par exemple de laisser faire des analyses de contrôle par le laboratoire, sur des unités fonctionnant en mode dégradé sans qu'il en soit informé, ce qui arrive très souvent.

Le deuxième point énoncé ci dessus concerne la partie spécifiquement mesure, pour laquelle Il convient de rappeler la signification des termes « exactitude » et « précision », concernant le résultat d'une analyse. En effet dans le langage courant ces deux termes sont souvent confondus :

- ✚ **Exactitude** >> Proximité entre un résultat et sa valeur réelle ou présumée telle, cette notion nécessite la comparaison entre plusieurs méthodes.

- ✚ **Précision** >> Proximité (ou reproductibilité) entre plusieurs mesures obtenues exactement de la même manière, cette notion est relative à une seule méthode.

Dans une démarche d'appréhension de la qualité il faut considérer que l'exactitude est plus importante que la précision.

En effet un résultat précis mais inexact est souvent sans valeur, alors qu'un résultat même imprécis est généralement exploitable s'il présente un minimum d'exactitude.

Cette façon de voir est bien confirmée par le jeu des différents cas possibles qui peuvent se présenter.

On peut être :

- ⊕ Exact et Précis Cas idéal
- ⊕ Exact et Imprécis ... Moindre mal car tout de même exploitable
- ⊕ Inexact et Précis Non exploitable et on paye le coût de la précision pour rien
- ⊕ Inexact et Imprécis.....Sans commentaires

Une grandeur expérimentale n'est jamais parfaitement connue, ce qui implique qu'un résultat n'est jamais exact et qu'il est toujours entaché d'une certaine incertitude.

L'incertitude se définit comme étant le paramètre qui associé à un résultat, caractérise la dispersion des valeurs pouvant raisonnablement être attribuée à la métrologie utilisée (désignée officiellement aujourd'hui sous le vocable barbare de « mesurande »).

Il y a deux types d'incertitude :

- ⊕ L'incertitude absolue (ΔM) est l'erreur maximale sur la valeur du résultat. C'est cette incertitude là dont le calcul est donné dans les normes et qui permet de comparer le résultat à une valeur limite acceptable contractuelle (spécifications commerciales des produits).
- ⊕ L'incertitude relative ($\Delta M/M$) qui s'exprime en pourcentage et qui est la manière la plus commune d'évaluer la précision de la mesure.

L'incertitude finale d'un processus d'analyse se compose de toutes les incertitudes cumulables sur la chaîne d'analyse :

- ⊕ Echantillonnage des matières brutes et conditions de conservation.
- ⊕ Préparation des prises d'analyse au laboratoire
- ⊕ Mise en œuvre des moyens analytiques, qualité métrologique des appareils (justesse, fidélité ..), pureté des réactifs...etc.
- ⊕ Traitement des données et extraction du résultat.

En somme l'incertitude finale résulte de toutes les erreurs possibles, qu'elles soient de type systématiques ou accidentelles. Dans cette gamme c'est toujours l'échantillonnage qui représente l'étape du processus la plus sensible et celle qui génère les erreurs les plus

fréquentes et les plus importantes et qui sont irrattrapables au niveau des paramètres expérimentaux de l'analyse.

En milieu polyphasé l'incertitude due à l'échantillonnage étant souvent incontournable et sans possibilité d'amélioration, elle justifie l'utilisation de méthodes d'analyse relativement peu précises et d'exécution rapides. Seule la multiplication des contrôles et / ou des prélèvements dans un temps donné avec analyse d'un échantillon moyen permet d'améliorer la précision :

L'analyse soignée d'un mauvais échantillon sera toujours peine perdue.

6.3. L'ANALYSE DES EAUX

Ce chapitre détaille les procédures du laboratoire des eaux, avec pour chacune des analyses qui y sont pratiquées la référence du protocole, l'exposé rapide du principe de la méthode et sa finalité en production.

En préalable à cette monographie on donne quelques généralités concernant l'analyse complète d'une eau, ce que l'on y trouve et la présentation standard des résultats tel qu'on pourra la trouver dans un rapport d'analyse type II utilisée en exploitation.

6.3.1. Généralités

L'analyse complète d'une eau (dit de type II), est en principe réalisée par le laboratoire central, car certaines mesures sortent du domaine de compétence du laboratoire exploitation (dosage des acides organiques par exemple), de plus ce type d'analyse est sensé fournir des compositions de référence fiables.

Toutefois le laboratoire exploitation participe car c'est lui qui réalise les prélèvements et mesure sur place certains paramètres, dits non conservatifs, qui peuvent évoluer après prélèvement en raison de la baisse de pression, de la mise à l'air ou de l'évolution de la T° et du PH :

- ⊕ PH / EH
- ⊕ Conductivité
- ⊕ Alcalinité
- ⊕ Gaz dissous
- ⊕ Fer dissous
- ⊕ Chlore libre.
- ⊕ Kit bactériens.

Une fiche d'analyse type II donne la composition ionique de l'eau sur deux colonnes (cations et anions) pour permettre le contrôle d'équilibre des charges en solution. La réalisation de cet équilibre est un indice de qualité de l'analyse, et permet le calcul de la force ionique de la solution.

Toutes les concentrations sont exprimées en volume : mg /l ou mmol charge /l (~ mequ/l).

Dans une composition type II on trouve :

- ⊕ Les caractéristiques physico-chimique générales (PH ; conductivité ; extrait sec ...)
- ⊕ Les ions dits majeurs, qui sont conservatifs :

Cations: Ca^+ / Mg^{++} / Na^+ / K^+

Anions: Cl^- / SO_4^{--} / NO_3^- / F^-

- ⊕ Les ions non conservatifs liés aux équilibres calco-carboniques : CO_3^- et HCO_3^-
- ⊕ Des éléments plus spécifiques des besoins pétroliers dans le domaine de la prévention de la corrosion ou des dépôts : Fer (dissous et total) ; Sulfures ; Barium et Strontium ; Acides organiques ; BSR et TSR (détection et/ou numération des souches sulfato réductrices..)

La fiche comprend aussi une représentation graphique de la structure chimique déduite de ces résultats : le diagramme de « Schoeller ».

Cette présentation de la composition ionique est utilisée en exploitation car elle est bien adaptée à la comparaison de faciès identiques mais qui diffèrent par leur degré de dilution. Ainsi il est permis de suivre une composition résultant d'un mélange de plusieurs eaux (ex: eau d'injection et eau de gisement).

6.3.2. Méthodes d'analyse d'eau de chantier

Les méthodes repérées dans le tableau ci-dessous appartiennent au laboratoire d'analyse des eaux.

Elles correspondent à la possibilité d'utilisation d'un matériel léger de chantier bien adapté aux contrôles de terrain pour réaliser des mesures soit sur les points de prélèvement des eaux (paramètres non conservatifs), soit dans un laboratoire de site.

Le matériel se présente le plus souvent sous forme d'une trousse d'analyse (ex : trousse « hach ») et il est d'une utilisation relativement conviviale.

Toutefois il faut garder en mémoire les limitations de ces moyens dits « de chantier » et tenir compte des remarques suivantes :

- ⊕ Les analyses faites par lecture directe au moyen d'électrodes spécifiques, sont simples à mettre en œuvre, mais les sondes sont fragiles et de durée de vie limitée, certaines sont d'un coût relativement élevé. Le tableau prend en compte les possibilités des électrodes dites « ioniques spécifiques » (ISE) bien que d'un usage encore peu répandu sur chantier.

- ✚ Les analyses réalisées par colorimétrie sont interprétées au moyen de comparateurs visuels (type Chemets), ou de petits photomètres portables (type hach). Elles peuvent être d'une précision acceptable si le travail de préparation des échantillons est soigné ; si les analyses sont réalisées au moyen de dispositifs plus sommaires type bandelettes, qui existent presque pour tout type d'analyse, elles seront beaucoup moins précises et ces dernières ne sont pas prises en compte dans le tableau excepté pour les mesures de pH et de détection d'H₂S. En effet pour les contrôles de pH l'utilisation de bandelettes est un moyen pratique et d'une précision acceptable, parfois même supérieur à la mesure faite avec une électrode mal entretenue et à l'étalonnage approximatif. Pour l'H₂S le papier réactif donne une indication « tout ou rien ».

Paramètres Physico-chimiques	Mesures par Bandelettes	Mesure par Electrode spécifique Ou sélectives (ISE)	Colorimétrie Comparateur visuel Photomètre portatif	Dosage par titrage Volumétrique en solution
pH	X	X		
Pot red/ox		X		
Conductivité		X		
Chlorures		X	X	X
Alcalinité (H et Totale)				X
Dureté (totale et calcique)			X	X
Sulfates			X	X
Nitrates		X	X	
Calcium		X	X	X
Magnésium			X	X
Sodium		X		
Potassium		X	X	X
Fer (dissous et total)			X	X
Manganèse			X	X
Sulfure (total soluble)			X	X
Silice			X	X
Chlore libre			X	
O ₂		X	X	X
H ₂ S	X		X	
CO ₂				X
DCO				X
HC/eau			X	
Glutaraldhéyde			X	X
Amonium quaternaire(QAC)			X	X

Table 3: Méthodes d'analyse d'eau de chantier

Pour obtenir des analyses précises et fiables des éléments " majeurs " de la composition chimique d'une eau ; il est nécessaire de mettre en œuvre des méthodes d'analyse de laboratoire plus poussées (ex : spectro AA) dans un laboratoire mieux équipé que le laboratoire de site (base filiale par exemple).

Ce laboratoire peut parfois faire appel aux mêmes principes d'analyse chimique en solution d'un composé, mais avec des outils beaucoup plus précis de détection des points d'équivalence des réactions de dosage, par des moyen électrochimiques ou spectrographiques.

6.3.3. Analyses

6.3.3.1. Mesure du pH

REF/ PLP-WAT-01 (MESURE ÉLECTROMÉTRIQUE AVEC L'ÉLECTRODE DE VERRE)

Le pH est en relation étroite avec la concentration des ions hydrogène $[H^+]$, espèce oxydante présente dans les eaux et qui déterminent son caractère acide ou basique.

La corrosivité d'une eau est en relation avec son pH. Par exemple au dessus de pH 10, une eau n'est plus corrosive ; il est donc important de connaître le pH d'une eau pour évaluer son pouvoir oxydant et son potentiel de corrosion (besoin ou pas de se protéger).

Pour une eau de chaudière traitée par exemple contre la corrosion au phosphate trisodique la mesure du pH est un indicateur fiable du niveau de protection.

L'électrode de verre est universellement employée pour la mesure du pH des eaux, car elle ne modifie pas l'équilibre ou les concentrations gazeuses et, d'autre part, elle est insensible aux groupes oxydo-réducteurs.

La différence de potentiel existant entre une électrode de verre et une électrode de référence (calomel-KCl saturé) plongeant dans une même solution, est une fonction linéaire du pH de celle-ci.:

Le pH des eaux est mesuré « in situ » de façon à ne pas modifier les équilibres ioniques par suite d'un transport ou d'un séjour plus ou moins prolongé des échantillons d'eau dans des flacons.

6.3.3.2. Mesure de la densité relative d'une eau

REF/ PLP-WAT-02 Méthode à l'aréomètre

Cette mesure est un indicateur de la salinité totale d'une eau.

La densité relative d'une eau est le quotient de la masse d'un certain volume d'eau à la température de la mesure par celle du même volume d'eau pure pris à 4°C.

La mesure se fait par Immersion d'un aréomètre dans le liquide et lecture directe de la densité.

6.3.3.3. Résistivité et salinité totale d'une eau.

REF/PLP-WAT-03

On mesure la résistance électrique à un courant alternatif, d'une colonne d'eau de dimensions connues située entre deux électrodes.

La salinité totale est obtenue en se reportant à l'abaque joint à la méthode.

On donne en principe la valeur de la résistivité à 20°C. Si la mesure est effectuée à une température différente, on effectue une correction de température.

La méthode est peu précise met donne rapidement une indication de la salinité totale d'une eau exprimée en équivalent NaCl.

6.3.3.4. Dosage des chlorures.

REF/PLP-WAT-04A méthode chimique

Cette mesure est un dosage volumétrique des chlorures présents par précipitation avec le nitrate d'argent, en présence de chromate de potassium comme indicateur.

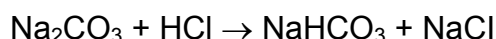
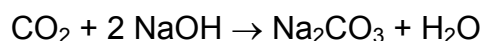
C'est la méthode classique de dosage des chlorures dans les eaux de production, on en déduit ensuite par le calcul une salinité équivalente NACL pour laquelle tous les chlorures sont affectés virtuellement à l'ion Sodium.

6.3.3.5. Teneur en CO₂ libre d'une eau

REF/PLP-WAT-05

La quantité d'anhydride carbonique (CO₂) dissous dans une eau de production peut déterminer un pouvoir corrosif important. En solution dans l'eau, le CO₂ s'hydrolyse en H₂CO₃ qui est un acide. Il est important de connaître la teneur en CO₂ des eaux de gisement pour prévoir les risques de corrosion des équipements de puits.

La mesure se fait par neutralisation de l'acidité due au CO₂ dissous par une quantité connue de soude. On dose en retour l'excès de soude. L'indicateur coloré est la phénolphthaléine qui vire à pH 8,2. En arrêtant le dosage à ce pH, on ne prend pas en compte les ions hydrogénocarbonates (HCO₃⁻) naturellement présents dans l'eau.



6.3.3.6. Teneur en oxygène dissous

REF/PLP-WAT-06A méthode par ampoules « Chemets »

La teneur en oxygène dissous est un facteur important de corrosion, il est important de la connaître pour contrôler l'efficacité d'un traitement réducteur d'oxygène (eaux de chaudière, de refroidissement ou de maintien de pression), de vérifier la contamination d'une eau d'injection ou de gisement par une eau de surface ou de régler les paramètres de fonctionnement des systèmes de traitement des eaux de rejets.

Dans cette méthode la forme réduite de l'indigo-carmin réagit avec l'oxygène dissous pour former un produit bleu. L'intensité de la couleur bleue est directement proportionnelle à la concentration en oxygène dissous dans l'échantillon. Après réaction le tube ayant servi au test est comparé à une gamme étalon pour obtenir la concentration en mg/l d'O₂.

6.3.3.7. Teneur en Fer total de l'eau

REF/PLP-WAT-07B Méthode par CHEmets

Le fer peut être naturellement présent dans une eau mais il peut aussi être produit par corrosion interne de l'acier des installations. Le suivi des teneurs en fer est donc en relation avec la corrosion, il permet de faire par exemple des bilans fer sur une eau en comparant les quantités produites au départ et à l'arrivée d'une conduite de transport. La teneur en fer peut permettre aussi de contrôler l'efficacité des différents traitements anticorrosion.

Au cours de la réaction de dosage, le fer ferrique est réduit en fer ferreux qui réagit avec la 1,10 phénanthroline en solution acide pour former un chélate de couleur rouge. L'intensité de la coloration rouge est directement proportionnelle à la concentration du fer dans l'échantillon. Les réactifs sont formulés de façon à compenser toute interférence par des agents oxydants. Les résultats sont exprimés en mg/l Fe.

6.3.3.8. Dosage des cations

REF/PLP-WAT-08 Méthode par ABSORPTION ATOMIQUE

Cette méthode consiste à mesurer l'émission atomique par une technique spectroscopique optique.

Les échantillons sont nébulisés et l'aérosol ainsi produit est transporté dans une torche à plasma où se produit l'excitation. Les spectres d'émission atomique des raies caractéristiques sont produits par un plasma induit par haute fréquence. Les spectres sont dispersés par un spectromètre à réseaux et l'intensité des raies est évaluée par des détecteurs. Les signaux des détecteurs sont traités et contrôlés par un système informatique.

Dans la composition d'une eau les cations majeurs sont : Ca^{++} ; Na^{+} ; Mg^{++} ; K^{+} .

6.3.3.9. Teneur en sulfate des eaux

PLP-WAT-09B Méthode HACH

Les ions sulfate réagissent avec le baryum du réactif SulfaVer 4 pour produire une turbidité due au sulfate de baryum insoluble. L'intensité de la turbidité obtenue est proportionnelle à la concentration en sulfate.

Le spectrophotomètre à lecture directe de l'appareil donne directement le résultat en mg/l de sulfates.

Les sulfates sont déterminés pour prévoir les risques de dépôts (sulfate de Barium et Strontium), mais aussi pour appréhender les risques de corrosion bactérienne du fait qu'ils constituent le nutriment favori des bactéries sulfato réductrices (BSR)

6.3.3.10. Teneur en sulfate des eaux

REF/PLP-WAT-09C Méthode par gravimétrie

La teneur en sulfate est déterminée dans ce cas par gravimétrie après précipitation sous forme de sulfate de baryum.

6.3.3.11. Teneur en carbonate et bicarbonate des eaux.

REF/PLP-WAT-10A Méthode par potentiométrie

Le titrage se fait avec une solution normalisée d'acide chlorhydrique. L'électrode combinée permet la détection des points d'inflexion sur la courbe de neutralisation :

- ⊕ pH = 8,3 correspond à la neutralisation de la moitié des carbonates et de la totalité des ions hydroxyde.
- ⊕ pH = 4,3 correspond à la neutralisation de tous les ions carbonates et de tous les ions bicarbonates.

Le résultat permet de calculer le TA et le TAC qui expriment l'alcalinité de l'eau c'est à dire sa capacité neutralisante vis à vis d'un acide fort ; le TAC est aussi un indicateur d'entartrage de l'eau vis à vis de la précipitation des carbonates (risques de dépôts)

Le TA se réfère à l'alcalinité simple due aux carbonates et le TAC à l'alcalinité totale due en plus aux bicarbonates

6.3.3.12. Détermination du TA et TAC d'une eau

REF/PLP-WAT-10B Méthode par volumétrie

Cette analyse se résume aussi à doser les carbonates et bicarbonates par acidimétrie mais en utilisant une autre méthode avec un acide différent et en utilisant des indicateurs colorés de virage au pH.

La mesure du TA se fait par neutralisation à l'acide sulfurique N/25 en présence de phénolphthaléine (virage à 8,3) puis pour le TAC par neutralisation en présence d'héliantine (virage à 4,5).

6.3.3.13. Teneur en Calcium et Magnésium (dureté totale)

REF/PLP-WAT-11 Méthode par potentiométrie

La méthode est potentiométrique pour une détermination complexométrique de la dureté du calcium et du magnésium (dureté totale) dans un échantillon d'eau en utilisant comme réactif une solution d'EDTA. Pour l'indication, on utilise une électrode ionique spécifique au calcium EA 301-Ca. Pour obtenir une meilleure différenciation entre les sauts de potentiel du calcium et du magnésium, on emploie un agent auxiliaire formateur de complexes qui masque en même temps Fe^{+++} et Al^{+++} .

La fixation de la valeur du pH à 8,5 empêche les perturbations qui pourraient résulter d'une précipitation de $CaCO_3$. La méthode se prête à l'automatisation de l'analyse ; si un Titroprocesseur 636 à programme élargi « 0060 » est utilisé alors tous les types de dureté

peuvent être déterminés dans un seul échantillon (carbonate, calcium, magnésium, dureté totale et résiduelle)

La dureté est la somme des charges en cation Ca^{++} et MG^{++} , on parle aussi de dureté calcique et magnésique, ces grandeurs interviennent dans l'évaluation du risque de dépôts

6.3.3.14. Teneur en sulfite des eaux

REF/PLP-WAT-12 Méthode par volumétrie

La méthode de dosage des sulfites est fondée sur la réaction entre les sulfites et l'iode, en milieu acide. On utilise comme solution titrante une solution normalisée d'iodure-iodate qui produit de l'iode en milieu acide. Au point de virage, l'iode en excès se combine avec l'indicateur pour produire une coloration bleue.

6.3.3.15. Teneur en Phosphate Ortho

Ref/PLP-WAT-13 Méthode HACH

L'orthophosphate réagit avec le molybdate en milieu acide pour produire un complexe phosphomolybdate. L'acide ascorbique réduit le complexe, donnant une coloration de bleu de molybdène dont l'intensité est directement proportionnelle à la teneur en orthophosphate.

6.3.3.16. Teneur en silice

REF/PLP-WAT-14 Méthode HACH

La silice et le phosphate dans l'échantillon réagissent avec l'ion molybdate en milieu acide pour former des complexes jaunes d'acide silicomolybdique et phosphomolybdique.

L'addition d'acide citrique décompose préférentiellement le complexe de phosphate. La silice est alors déterminée en mesurant la coloration jaune restante.

Le résultat se lit directement sur le microphotomètre Hach en mg/L de silice (SiO_2)

6.3.3.17. Teneur en chlore libre total d'une eau.

REF/PLP-WAT-15A Par CHEmets

Le chlore réagit au DPD en formant un produit rouge. L'intensité de la couleur formée est directement proportionnelle à la concentration en chlore dans l'échantillon. Lorsqu'il y a présence d'azote, une partie du chlore peut exister sous forme de « chlore combiné ». Le

chlore combiné ne produira pas d'interférence dans les résultats de chlore libre, tant que les lectures se feront à 1 minute. Pour déterminer le chlore total (libre et combiné) on utilise la solution d'activation (iodure de potassium) fournie dans le coffret. Les résultats sont exprimés en mg/l Cl_2 .

Ce dosage est réalisé pour contrôler l'efficacité d'un traitement antifouling ou bien de désinfection d'une eau par injection de chlore.

6.3.3.18. Teneur en chlore libre et total

REF/PLP-WAT-15B Méthode HACH

Dans ce cas le chlore présent dans l'échantillon sous forme d'acide hypochloreux et/ou d'ion hypochlorite (chlore libre ou chlore libre disponible) réagit immédiatement avec le DPD (N-N-diéthyl p-phénylène-diamine) en même temps que le chlore libre présent dans l'échantillon pour former une coloration rouge proportionnelle à la concentration du chlore.

Lecture directe en mg/l de chlore sur la gamme du photomètre de la trousse hach

La finalité de cette analyse est la même que précédemment, elle permet toutefois une interprétation plus poussée.

6.3.3.19. Turbidité d'une eau

RF/PLP-WAT-16

Les deux unités couramment utilisées pour exprimer la turbidité sont: les FTU (Formazin Turbidity Units – unités formazine) et les NTU (Nephelometer Turbidity Units – unités néphélométriques). Un FTU équivaut à un NTU lorsque la turbidité est mesurée à l'aide d'un néphélomètre. Cet appareil mesure l'intensité de la lumière diffusée à 90° du faisceau incident.

Un photomètre a pour fonction de mesurer la baisse de l'intensité lumineuse provoquée par la diffusion et l'absorption du faisceau au moment où celui-ci traverse l'échantillon. La méthode photométrique utilisée fait appel à une solution étalon de formazine qui permet de tracer la courbe d'étalonnage.

Les résultats obtenus sont exprimés en termes de FTU.

La turbidité de l'échantillon en FTU est établie à partir d'une courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la turbidité des solutions de la gamme étalon (de 5 à 450 FTU). Une eau claire aura une turbidité < 5 et une eau trouble > 50.

6.3.3.20. Matières en suspension des eaux de rejet

REF/PLP-WAT-17A

Une quantité déterminée d'eau est filtrée sous pression réduite à travers un filtre prépesé. Le poids de filtrat est mesuré après séchage à 105 degrés jusqu'à poids constant.

6.3.3.21. Matières en suspension des eaux d'injection

REF/PLP-WAT-17B

La connaissance du taux de matières en suspension dans les eaux d'injection est importante pour évaluer le besoin de filtrer ou pour suivre l'efficacité d'une filtration.

La quantité de matière en suspension dans un volume d'eau donné est obtenue en pesant après séchage le résidu récupéré par filtration de ce même volume d'eau.

La quantité primaire de matière en suspension correspond à celle qui existe dans l'eau au moment de l'échantillonnage, la quantité secondaire inclut en plus les solides qui ont précipité lors de l'aération totale de l'échantillon.

La teneur des matières en suspension correspond au poids du "gâteau" en mg divisé par le volume en litres qui a été filtré.

6.3.3.22. Pouvoir colmatant d'une eau

REF/PLP-WAT-18A

La connaissance du pouvoir colmatant des eaux d'injection est importante pour évaluer les risques de colmatage du gisement qui risquent de provoquer une diminution de la productivité du puits.

Le pouvoir colmatant est évalué en faisant passer un volume défini d'eau (2,5 l) à travers un filtre sous une pression de 1,4 bar (20 psi).

Les volumes cumulés et les temps cumulés sont inscrits dans un tableau. On calcule alors pour chaque ΔV de 100 cm³, le temps de passage requis: ceci permet d'obtenir le débit moyen de passage du ΔV en question.

6.3.3.23. Demande chimique en Oxygène d'une eau

REF/PLP-WAT-19

La connaissance de la demande chimique en oxygène ou DCO donne une image de la capacité de cette eau à accueillir une vie animale ou végétale.

Le principe est basé sur la réaction de l'eau avec le dichromate de potassium en présence de sulfate d'argent en milieu acide sulfurique. La teneur est connue par le volume de réactif au changement de couleur sous rayonnement UV.

6.4. L'ANALYSES DES HUILES ET DES CONDENSATS

Ce chapitre détaille les procédures du laboratoire des huiles et condensats, avec pour chacune des analyses qui y sont pratiquées la référence du protocole, l'exposé succinct de la méthode et de la mesure en production.

En préalable à cette monographie on donne quelques généralités concernant les caractéristiques physico chimiques générales et la composition chimique d'une huile.

6.4.1. Généralités

L'analyse complète d'une huile ou d'un condensat par chromatographie et distillation TBP, est une opération relativement lourde et complexe qui relève des attributions du laboratoire central. Ces analyses sont désignées sous le vocable de « analyses de valorisation » car elles servent de référence et de support technique pour définir la valeur commerciale d'un brut ou d'un mélange.

Rappel de toutes les caractéristiques d'une analyse :

Caractéristiques physico chimiques générales :

- ⊕ Masse volumique à 15°C / 4°C (15°C par rapport à l'eau à 4°C)
- ⊕ Indice API (American Petroleum Institute)
- ⊕ Viscosité en cSt à : 0°C, 20°C et 37,8°C
- ⊕ Point d'écoulement en °C
- ⊕ TVR à 37,8°C en g/cm² (TVR = tension de vapeur Reid)
- ⊕ Teneur en eau en % volume
- ⊕ Teneur en eau et en sédiments en % vol
- ⊕ Soufre total en % poids
- ⊕ Soufre mercaptans en %pds
- ⊕ Hydrogène sulfuré en %pds
- ⊕ Acidité en mg de KOH/g (KOH = potasse)
- ⊕ Cendres en %pds
- ⊕ Sels totaux en mg/l

- ⊕ NaCl (NaCl = Chlorure de Sodium (sel de cuisine))
- ⊕ Paraffines en %pds
- ⊕ Asphaltènes en %pds
- ⊕ Carbone Conradson en %pds
- ⊕ Facteur de caractérisation UOP
- ⊕ Nickel en mg/Kg
- ⊕ Vanadium en mg/Kg
- ⊕ Sodium en mg/Kg

Composition chimique exprimée en %pds et %vol :

- ⊕ Méthane,
- ⊕ Ethane,
- ⊕ Propane,
- ⊕ iso-butane,
- ⊕ n-butane
- ⊕ iso-pentane,
- ⊕ n-pentaneetc

Distillation TBP :

L'acronyme TBP provient de « True Boiling Point », terme anglais signifiant « point d'ébullition véritable ».

Pour chaque fraction distillée, on donne :

- ⊕ la température de distillation (Point Initial et Point Final) en °C
- ⊕ le pourcentage distillé en % poids et % volume

Jusqu'à 100°C, l'intervalle de distillation est de 5°C, à partir de 100°C et jusqu'à 400°C l'intervalle de distillation est de 10°C, après 400°C l'intervalle de distillation est variable.

A partir de ces fractions on détermine ensuite un certain nombre de caractéristiques spécifiques, ces fractions servent aussi à être recombinaées en coupe standard.

Ces analyses de valorisation demande un volume de brut très important, l'échantillonnage se fait ordinairement par fûts de 200 litres.

L'ensemble des résultats est synthétisé en une seule feuille pour avoir une vue générale des caractéristiques, mais le rapport complet de l'analyse peut représenter de 60 pages à 100 pages.

6.4.2. Masse volumique des produits pétroliers

REF/PLP-OIL-01A et B

La densité d'une huile est un bon indicateur de la valeur commerciale de cette huile.

La densité relative d'une huile est le quotient de la masse d'un certain volume d'huile à la température de la mesure par celle du même volume d'eau pure pris à 4°C.

Méthode A : Immersion d'un aréomètre dans le liquide et lecture directe de la densité.

Méthode B : Un petit volume d'huile est introduit dans un tube oscillant. Ce tube est excité électroniquement et sa fréquence de vibration est directement fonction de la masse volumique de l'huile.

La masse volumique peut ensuite être convertie sur l'échelle API en degrés.

6.4.3. Détermination de l'eau et des sédiments dans les pétroles bruts et les huiles combustibles

REF/PLP-OIL-02 Méthode par centrifugation

La prise d'essai est mélangée dans un tube à décanter avec un égal volume de toluène.

L'ampoule fermée est préchauffée pour abaisser la viscosité de l'huile, l'eau et les sédiments sont séparés par centrifugation jusqu'à volume constant. Les teneurs en eau et sédiment sont lues directement sur une échelle graduée dans le fond de l'ampoule. En présence d'émulsions difficiles on rajoute un désémulsifiant à la préparation.

Cette méthode est très utilisée car simple et rapide à mettre en œuvre, elle ne s'applique toutefois qu'aux faibles BSW < ~ 5%, pour contrôler par exemple le traitement sur champ de déshydratation et dessalage d'un brut : fonctionnement pieds d'eau d'un dessaleur et sortie train de dessalage électrique.

6.4.4. Détermination de la teneur en eau d'une huile par décantation

REF/PLP-OIL-03A

C'est une méthode de détermination de la teneur en eau d'une huile identique à la précédente dans son principe mais plus stricte en procédure, faisant qu'elle est utilisée pour la mesure de la teneur en eau d'une huile commerciale. Cette mesure fait donc partie de la panoplie des contrôles officiels réalisés sur une cargaison.

La mesure est basée sur l'absence de miscibilité Eau / Huile et la différence entre ces deux phases. L'utilisation du toluène comme solvant est obligatoire, sa teneur en eau est préalablement vérifiée. La séparation H/ E est améliorée par préchauffage calibré de l'échantillon et la centrifugation se fait à chaud.

L'ajout d'un désémulsifiant est systématique dans ce cas, le produit et la dose doivent être approuvés. La lecture est faite directement sur le fond gradué de l'ampoule à décanter qui dans ce cas sont des ampoules normalisées.

6.4.5. Mesure de la teneur en eau d'une huile par distillation

REF/PLP-OIL-03B

La prise d'essai est chauffée sous reflux avec un solvant non miscible dans l'eau qui codistille avec l'eau contenue dans la prise d'essai. Le solvant condensé et l'eau sont séparés en continu dans un tube de recette, l'eau restant dans la partie graduée du tube de recette et le solvant retournant dans l'appareil de distillation.

Liquide solvant-extracteur.

On peut utiliser n'importe quel solvant à base d'hydrocarbure, exempt d'eau, distillant dans l'intervalle 100°C à 200°C. Avec des pétroles bruts asphaltiques, des fuel-oils résiduels et des bitumes, il est souhaitable d'employer des solvants aromatiques afin d'éviter une séparation des asphaltènes.

6.4.6. Teneur en eau d'une huile par Karl Fisher

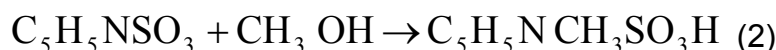
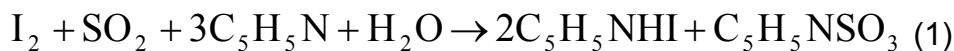
REF/PLP-OIL-03C

La mesure permet de déterminer la teneur en eau dans les pétroles bruts et les produits pétroliers selon la méthode dite de KARL FISCHER.

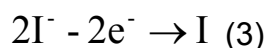
Le principe de cette méthode a permis de développer énormément de procédures de mesure de l'eau dans toute sorte de matrice y compris du gaz et toutes ces méthodes sont dites de « Karl Fisher »

Il convient donc de mentionner son principe :

Les réactifs de Karl Fischer réagissent avec l'eau selon les équations suivantes :



Lors de la détermination de la teneur en eau par cette méthode, l'échantillon est ajouté à une solution de pyridine - méthanol contenant de l'iode et du dioxyde de soufre comme constituants principaux. L'iode qui est généré par voie électrochimique à l'anode réagit avec l'eau contenu dans le brut selon la réaction (1) La quantité d'iode générée est directement proportionnelle au nombre d'électrons selon la loi de Faraday :



Dans la mesure où une mole d'iode réagit de manière stœchiométrique avec 1 mole d'eau, 1 mg est équivalent à 10,71 coulombs. Basé sur ce principe, la teneur en eau peut être déterminée par la quantité d'électricité nécessaire à l'électrolyse.

Dans la pratique cette méthode demande de la technicité et on constate qu'elle n'est pas d'un usage très courant dans les laboratoires exploitation, on lui préfère souvent les méthodes d'extraction et décantation par centrifugation plus rustiques et moins savantes.

6.4.7. Teneur en sel des bruts (méthode conductimétrique)

REF/PLP-OIL-04

La salinité du brut est déterminée en Chlorure de Sodium (NaCl) équivalent par une mesure de conductivité électrique.

Une tension alternative est appliquée aux bornes de deux plaques parallèles en acier inoxydable, immergées dans la solution de l'échantillon préalablement dissous dans un solvant mixte polaire. Le courant résultant est lu sur un milliampèremètre. La teneur en sel est obtenue en se référant à une courbe d'étalonnage obtenue à l'aide des mesures réalisées sur des solutions contenant des quantités connues de chlorure de sodium.

La fiabilité dépend de la qualité de l'étalonnage, la représentativité de celui ci fluctue avec la qualité du mélange des huiles et de la composition de la phase aqueuse dispersée.

6.4.8. Dosage des chlorures dans les pétroles bruts et les produits pétroliers

REF/PLP-OIL-05

Cette méthode de dosage des chlorures dans les pétroles bruts, les résidus de distillation, de cracking et les fuel-oils et la méthode la plus utilisée pour les contrôles commerciaux des bruts chargés.

La prise d'essai est épuisée à l'eau en présence d'un solvant et d'un agent de désémulsion dans un appareil normalisé. Les chlorures sont dosés volumétriquement dans l'extrait aqueux par précipitation (avec AgNO_3). Lorsque l'extrait contient des sulfures, ceux-ci doivent être éliminés avant le titrage.

Cette méthode est certainement celle qui apparaît le plus souvent dans les protocoles commerciaux de réception des cargaisons de brut pour le dosage des chlorures et le calcul d'une salinité déduite.

6.4.9. Teneur en Hydrogène sulfuré (H_2S) et en Mercaptans (RSH) des hydrocarbures liquides

(méthode potentiométrique)

REF/PLP-OIL-06

La méthode permet le dosage du Soufre combiné sous forme d'hydrogène sulfuré et/ou de mercaptans dans les hydrocarbures liquides.

L'échantillon d'huile est dissous dans un mélange de solvants de titrage, le soufre est dosé potentiométriquement par une solution alcoolique de nitrate d'argent. L'électrode de référence est une électrode au sulfate mercurieux et l'électrode indicatrice une électrode d'Argent sulfuré.

Les mercaptans sont déduits directement de la courbe de titrage ; l'hydrogène sulfuré est obtenu par différence entre deux dosages potentiométriques effectués l'un sur l'échantillon, l'autre sur un échantillon dont on a extrait l'hydrogène sulfuré par précipitation au sulfate de cadmium.

6.4.10. Pression de vapeur « Reid » (VPR) des produits pétroliers.

REF/PLP-OIL-07A

La méthode s'applique à la détermination de la pression de vapeur des pétroles bruts et des produits pétroliers volatils non visqueux, pour lesquels cette caractéristique est inférieure à 2000 mbar.

La pression de vapeur « Reid » est la pression exprimée en millibars (hecto pascal) développée par les vapeurs d'un produit pétrolier contenu dans une bombe normalisée, dans des conditions définies, la température de l'essai étant de 37,8°C et le rapport entre le volume de gaz et celui du liquide étant d'environ 4.

Une bombe de « Reid » contenant le produit à examiner est immergée à 37,8°C et agitée jusqu'à équilibre de pression.

La valeur lue sur le manomètre, corrigée si nécessaire, est la pression de vapeur « Reid ».

La VPR fait en général l'objet d'un contrôle lors du chargement d'une cargaison de brut, sa valeur est indicatrice du niveau de stabilisation du produit.

6.4.11. Pression de vapeur « Reid » des produits pétroliers avec l'appareil SETAVAP

REF/PLP-OIL-07B

Il s'agit d'une méthode automatique de détermination de la pression de vapeur des pétroles bruts et des produits pétroliers volatils non visqueux, avec l'appareil SETAVAP.

Le Setavap 81000-2 est un appareil de laboratoire automatisé pour mesurer les tensions de vapeur des essences, solvants, pétroles légers et autres produits similaires. Il utilise une chambre à volume fixe dont la température est contrôlée à $37,8 \pm 0,1$ °C (100°F) et un ratio vapeur / liquide de 4 pour 1.

Les relevés de pression sont effectués à des intervalles de 1 minute dans la chambre de mesure : lorsque la pression se stabilise pendant 3 minutes à 0,1 kPa près, le résultat est enregistré comme valeur finale de la mesure. Un élément de mesure est incorporé pour permettre la détermination de la pression absolue en conformité avec les normes IP409, EN13016-2, mais à 37,8°C uniquement.

6.4.12. Détermination des points de trouble homologés et d'écoulement des huiles et des gaz oil

REF/PLP-OIL-08

Point de trouble :

Le point de trouble d'une huile de pétrole est la température à laquelle les paraffines, cires ou autres matières commencent à se solidifier ou à se séparer de la solution lorsque cette huile est refroidie dans des conditions normalisées.

Point d'écoulement :

Le point d'écoulement d'une huile de pétrole est la plus basse température, à laquelle l'huile coule encore lorsqu'elle est refroidie, sans agitation, dans des conditions normalisées.

Ces deux grandeurs, mais principalement la seconde, interviennent dans le contrôle des propriétés rhéologiques des huiles qui peuvent présenter des problèmes d'évacuation en raison de leur viscosité (bruts paraffiniques)

6.4.13. Mesure de la viscosité cinématique et calcul de la viscosité dynamique

REF/PLP-OIL-09A

On mesure le temps mis par un volume déterminé de prise d'essai contenue dans le réservoir d'un viscosimètre en verre pour s'écouler par un capillaire calibré sous une charge de liquide exactement reproductible et à une température exactement contrôlée.

La viscosité cinématique est calculée à partir du temps nécessaire à l'écoulement

6.4.14. Indice d'acidité des hydrocarbures liquides

REF/PLP-OIL-10

L'indice d'acide total est la quantité de base, exprimée en mg de potasse, nécessaire pour neutraliser la totalité des constituants acides présents dans un gramme de la matière à analyser.

L'indice d'acide fort est la quantité de base, exprimée en mg de potasse, nécessaire pour neutraliser les acides forts présents dans un gramme de la matière à analyser.

La prise d'essai est dissoute dans un mélange de toluène et d'isopropanol contenant une petite quantité d'eau.

La solution obtenue est dosée potentiométriquement par une solution alcoolique de potasse.

L'indice d'acidité est une grandeur intervenant dans la caractérisation des qualités commerciales d'un produit, mais elle ne fait généralement pas l'objet de contrôles lors des chargements.

Cette analyse est toujours réalisée en spot et sur demande particulière, jamais en routine.

6.4.15. Teneur en sable des hydrocarbures liquides

REF/PLP-OIL-12

Cette mesure a pour but de détermination la teneur en sable des pétroles bruts. La détermination est effectuée par filtration sur grille métallique à 45 μm , le sable retenu est pesé avec une balance de précision.

La mesure est utilisée pour des contrôles de teneur en sable des effluents pétroliers produits en tête des puits

6.5. L'ANALYSE DES GAZ

Ce chapitre passe en revue toutes les procédures d'analyse des gaz, pour chacune d'entre elle il est fait mention de la référence du protocole applicable, on trouve ensuite un exposé succinct de la méthode et des explications sur l'usage des résultats.

En préalable à cette monographie on donne quelques généralités sur les caractéristiques physico chimiques générales des gaz et leurs contrôles en exploitation.

6.5.1. Généralités

Contrairement aux analyses de composition des huiles, les analyses de composition des gaz sont plus simples et sont réalisées de façons courantes en filiale sur base et aussi sur les sites de production. Celles ci font appel à la chromatographie en phase gazeuse ; comme pour toutes les analyses de fluides pétroliers les résultats sont présentées en pourcentage molaire des constituants.

Un gaz naturel contient toujours plus de 90% de méthane (C_1^+ et C_2^+), alors qu'un gaz de séparation associé à une huile présente une composition dégressive plus riche (C_1^+ , C_2^+ et C_3^+).

Jusqu'au C_3 (propane) on considère qu'il s'agit de corps pur, jusqu'aux C_5 il y a peu d'isomère et l'assimilation est encore possible, mais au de là (C_5^+) les constituants sont ceux des condensats (gazoline), avec comme pour l'huile des isomères qui interviennent en grande quantité et qui se répartissent sur les trois grandes familles d'hydrocarbures : paraffinique ; naphténiques ; aromatiques.

En marge de cette composition HC, tous les gaz contiennent généralement des quantités non négligeables de constituants non-hydrocarbures qu'il convient de déterminer dans les analyses de composition :

Ce sont principalement l'Azote (N_2) et les gaz acides (CO_2 et H_2S), ainsi que d'autres composés soufrés : RSH (mercaptans), CS_2 (sulfure de carbone), COS (oxysulfure de carbone..).

L'analyse par chromatographie permet aussi de déterminer les quantités d'Hydrogène, d'Hélium et d'Oxygène qui participent en très faible quantité à la composition, leur intérêt est secondaire sauf pour l'Oxygène dont la teneur dans un gaz naturel commercial est contrôlée et limitée (< 100 ppmv).

Les gaz naturels bruts peuvent aussi contenir du Mercure dans des proportions qu'il convient de connaître du fait que cet élément se retrouve dans les fluides de rejet du traitement de déshydratation LTS et qu'il est un polluant de l'environnement. Toutefois il ne fait pas partie de l'analyse par chromatographie, sa détermination fait appel à des techniques d'échantillonnage et d'analyse qui concerne le laboratoire central.

En exploitation les constituants non-hydrocarbures du gaz qui sont les plus importants à connaître sont les gaz acides. Les quantités présentes dans un gaz brut ne sont jamais négligeables et peuvent aller bien au delà de quelques % en volume, voir excéder 10% (Lacq).

Les quantités de gaz acide présentes permettent de prévoir le caractère corrosif potentiel du gaz en présence d'eau et de classer celui ci en fonction des risques de corrosion encourus pour les installations : « CO₂ corrosif » ; « sweet » or «sour service » avec l'H₂S.

Les gaz acides et les composés soufrés peuvent aussi être déterminés par voie chimique au moyen d'analyses en potentiométrie (H₂S / RSH) et par acidimétrie pour le CO₂.

L'azote non lié organiquement (N₂) est neutre du point de vue de la corrosion, toutefois il n'en faut pas trop car il déprécie le pouvoir calorifique.

Les analyses de composition comme pour l'huile sont réalisées à l'origine du développement d'un champ de gaz pour renseigner les études de procédé. Ensuite l'exploitant suit l'évolution des compositions de référence pendant toute la vie du champ, en fonction de la déplétion du gisement.

Les laboratoires en filiale sur base et parfois aussi les laboratoires de site, quand ceux ci sont équipés en moyen d'analyse par chromatographie, réalisent de manière très courante ces analyses de composition qui ont pour but :

- ✚ Le suivi des teneurs en gaz acides par chromatographie (d'autres méthodes sont possibles)
- ✚ La détermination de certaines caractéristiques physico chimiques du gaz qui sont déduites de la composition par le calcul :
 - ✚ Le pouvoir calorifique et l'indice de « Wobbe »
 - ✚ La masse volumique et la densité relative
 - ✚ Le facteur de compressibilité.

Dans le domaine des propriétés physico-chimiques les grandeurs importantes qui font l'objet de mesures sont la teneur en eau du gaz et le point de rosée (eau et HC).

Bien que l'eau n'apparaisse généralement pas dans l'expression des résultats d'une analyse de composition, elle fait néanmoins physiquement partie de cette composition.

Pour l'exploitant il est nécessaire de connaître les quantités d'eau présentes dans le gaz pour plusieurs raisons :

- ✚ L'eau peut se trouver sous forme liquide dans les canalisations de transport et dans certaines conditions de pression et de température former des hydrates (composés solides HC/H₂O) qui peuvent poser des problèmes d'évacuation.

- ⊕ L'eau peut aussi s'associer aux composés acides du gaz, qui par hydrolyse génère de l'acidité. La phase eau est alors le siège de réactions de corrosion avec le métal des installations qui se corrodent.

6.5.2. Analyse d'un gaz naturel sans condensat

REF/PLP-GAS-02 (Chromatographie en phase gazeuse)

Cette mesure s'applique à l'analyse d'un gaz naturel contenant moins de 1 % en volume d'hydrocarbures à plus de 5 atomes de carbone (couramment appelé gaz naturel sans condensat), en tout point depuis le gisement jusqu'au centre de distribution ; elle concerne l'analyse :

- ⊕ des hydrocarbures de C1 à C5
- ⊕ du dioxyde de carbone
- ⊕ de l'azote.

Dans le cadre de ce protocole, le gaz est supposé déshydraté ou contenant moins de 2 % en volume de vapeur d'eau et ne contenant pas de sulfure d'hydrogène ou de thiols en teneur dosable dans les conditions de l'analyse.

6.5.3. Composition, pouvoir calorifique et masse moléculaire d'un gaz

REF/PLP-LPG-01 et PLP-GAS-04 (chromatographie en phase gazeuse)

La composition est déterminée par chromatographie en phase gazeuse, le principe a déjà été décrit.

Le pouvoir calorifique est déduit de la composition en faisant un calcul normalisé.

Il s'agit le plus souvent de déterminer le pouvoir calorifique supérieur (PCS), celui ci est calculé à partir des fractions molaires des corps purs qui le constituent et correspond à la somme de l'enthalpie de combustion du gaz à zéro degré et de la chaleur de vaporisation de l'eau formée. Contrairement au PCI (pouvoir calorifique inférieur) le PCS considère que toute l'eau de combustion est condensée. Il est calculé en condition normale (n) et s'exprime en KW/m³.

Le PCS peut varier de 10 à 13 KWh/m³ en fonction de la qualité du gaz.

L'indice de Wobbe du gaz s'exprime à partir du PCS avec la même unité (Kw/m³). Cet indice sert de valeur repère pour déterminer la pression d'alimentation à appliquer sur un injecteur pour conserver la puissance sous faible ΔP variable (ex : alimentation en fuel gaz d'un four).

L'indice de Wobbe est égal au PCS divisé par la racine carré de la densité relative du gaz.

Comme pour le PCS la masse volumique est déduite de la composition par une méthode de calcul, toutes ces méthodes de calcul sont codifiées et font l'objet de la norme ISO 6976 :1995

Le facteur de compression est aussi déduit de la composition molaire du gaz

6.5.4. Mesure du point de rosée eau

REF/PLP-GAS-01A

Le gaz à contrôler s'écoule à la pression de mesure devant un miroir alternativement refroidi et réchauffé sur lequel on observe visuellement, ou par un procédé optique automatique, les phénomènes de condensation et d'évaporation de l'eau contenue dans le gaz ; les températures auxquelles se produisent les deux phénomènes sont mesurées et leur moyenne est la température de rosée eau du gaz.

Le point de rosée peut aussi être détecté lors de l'apparition de la condensation par une mesure électrique via un détecteur dont la conductibilité électrique est sensible à l'eau adsorber par celui ci.

Le point de rosée eau du gaz est donc la température à laquelle le gaz est saturé en vapeur d'eau à la pression considérée. Sa connaissance est importante car elle permet de savoir en dessous de quelle température il y aura condensation d'eau dans une installation

Expression de la teneur en eau d'un gaz :

L'eau présente s'exprime directement en mg d'eau / m³ de gaz pris en condition normale (n : 0°C et 1013 hpa), ou en lbs / MMSCF unité très répandue en exploitation. A partir de cette concentration en volume on peut aussi exprimer la teneur en eau en ppmv (ppm volume) par la relation :

$$C_{H_2O} \text{ (mg/m}^3\text{)} = C_{\text{ppm}} \times H_2O \text{ (MM)} / 24$$

$$\text{Qui peut s'écrire : } C_{\text{ppm}} (H_2O) = 1,33 \times C_{\text{mg/m}^3}$$

Le point de rosée lui a la valeur d'une température et il est toujours donné à une pression connue.

Un point de rosée permet de remonter à la teneur en eau du gaz pris à la pression P si la courbe de rosée eau du gaz est connue à la pression P.

En pratique la teneur en eau se mesure presque toujours via une mesure du point de rosée.

Il existe des méthodes qui permettent une mesure directe de la teneur en eau mais ce sont des méthodes relativement complexes et que l'on ne trouve généralement pas dans

un laboratoire exploitation ordinaire . Ce sont par exemple toutes les mesures qui s'inspirent de la méthode « Karl Fisher » dont le principe a déjà été exposé précédemment. Elle procède par titration « Mettler » (réduction de I_2 par H_2O) ; l'eau du gaz est extraite par chauffage HT, ou par un autre moyen, puis apportée dans la cellule de titration.

6.5.5. Calcul de la densité d'un gaz à partir de sa composition

REF/PLP-GAS-03

Cette norme donne la méthode de calcul de la densité relative d'un gaz à partir de sa composition déterminée par analyse chromatographique.

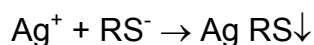
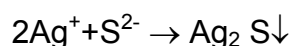
La densité d'un gaz par rapport à l'air est le rapport entre la masse d'un certain volume de gaz et la masse du même volume d'air, les deux volumes étant pris dans les mêmes conditions de température et de pression.

Le calcul est réalisé d'après la composition du gaz exprimée en pourcentage molaire des constituants.

6.5.6. Teneur en sulfure, en H_2S et en mercaptans d'un gaz.

Le gaz à analyser, éventuellement vaporisé à température ambiante, passe dans des flacons laveurs contenant une solution de soude. Les sulfures et les thiolates de sodium ainsi obtenus, sont dosés potentiométriquement par du nitrate d'argent qui les précipite sous forme de sels d'Argent.

Les points finaux pour les deux déterminations sont indiqués par des points d'inflexion sur la courbe volume-potentiel.



Les teneurs en composés soufrés du gaz en particulier ses composés soufrés acides sont des indicateurs des risques de corrosion en présence d'eau condensée. Ces sont aussi des critères importants de qualité d'un gaz naturel à la vente et à la distribution.

6.5.7. Teneur en anhydride carbonique d'un gaz

REF/PLP-GAS-07A Méthode « DRAGER »

Ce dosage lorsqu'il n'a pas besoin d'une grande précision peut se faire par la méthode « Drager ».

Pour plus de précision on procède par acidimétrie en faisant barboter un volume connu de gaz dans une solution neutralisante, le dosage du CO_2 se fait en retour.

6.5.8. Teneur en sodium des gaz doux

REF/PLP-LPG-03

Cette détermination est marginale, utilise une méthode en spectrophotométrie de flamme.

6.6. SYNOPSIS DES MESURES REALISEES AU LABORATOIRE EXPLOITATION

La production et la vente des produits expédiés ou chargés à partir des terminaux d'exploitation (pétrole brut et gaz de qualité commerciale), impliquent l'obligation d'effectuer, sur les hydrocarbures, des contrôles contractuels de qualité, dont le non-respect peut entraîner des pénalités financières.

Par ailleurs optimiser la production sur champs et s'assurer du bon fonctionnement des unités de traitement nécessite des mesures de suivi spécifiques, indépendantes des vérifications contractuelles, et devant couvrir tous les domaines de l'exploitation :

- ✚ Contrôle de fonctionnement et suivi des performances de l'ensemble du processus de production et des divers traitements qui le composent.
- ✚ Surveillance des opérations afin d'éviter toutes sortes de difficultés et d'interactions non maîtrisées : problèmes de corrosion, de dépôts, de pollution.
- ✚ Acquisition des données visant à fournir aux différentes entités du support technique les éléments indispensables à la conduite de l'exploitation dans tous les domaines, et visant à actualiser ou à améliorer le procédé en fonction de l'évolution en qualité et importance des fluides de gisement.

L'ensemble de ces nécessités techniques conduit à présenter ci après une monographie exhaustive des mesures normalisées, de suivi de production et de surveillance des traitements, sous forme de plusieurs tableaux regroupant, par nature des fluides concernés, l'ensemble des moyens analytiques permettant de répondre à un problème donné :

- ✚ Tableau - Mesures sur les huiles et condensats stabilisés
- ✚ Tableau - Mesures sur les gaz, les condensats non stabilisés et les gaz naturels liquéfiés
- ✚ Tableau - Mesures sur l'eau d'injection et l'eau produite
- ✚ Tableau - Mesures liées à la surveillance des traitements

Chaque tableau présente les types de mesures, les méthodes correspondantes et pour chaque méthode la ou les procédures recommandées ainsi que les normes équivalentes lorsque celles ci existent.

Le cas du tableau « Mesures liées à la surveillance des traitements », est un peu particulier car les mesures sont regroupées par thèmes (par exemple surveillance de la corrosion, du dessalage etc.) ; ce tableau donne aussi des procédures spécifiques aux divers types de traitements utilisés, certaines procédures peuvent être relatives à des fluides déjà décrits dans les trois tableaux précédents

6.6.1. Mesures sur les huiles et condensats stabilisés

TYPE DE MESURE	MÉTHODE	NORME OU PROCÉDURE RECOMMANDÉE	
		REFERENCES	OBSERVATIONS
DENSITÉ	Aérométrie	NF T 60-101 ou ASTM D 1298	<p>Dans le cas d'huile fortement hydratée (BSW > 2 %) la mesure de densité se fait sur le brut préalablement centrifugé (voir norme BSW)</p> <p>Utiliser un bain thermostatique sinon relever la température et utiliser les tables de conversion ASTM.</p> <p>Utilisable uniquement sur hydrocarbures liquides stabilisés.</p>
	Par vibration Appareil PAAR	(voir notice d'utilisation)	Mesure possible sous pression et en température
EAU ET SÉDIMENTS (BSW)	Centrifugation	NF M 07-020	<p>Nécessité de chauffer l'huile à 50°C</p> <p>Pour des mesures de suivi traitement adapter la température à la qualité du brut</p> <p>Remplacement du toluène par du kérozène possible pour les mesures de suivi sur champs.</p> <p>Si l'interface n'est pas nette, nécessité d'ajouter un désémulsifiant adapté en très faible quantité (voir consigne LC)</p> <p>Voir tableau de correspondance : vitesse en fonction du diamètre de giration</p> <p>Mesure très simple et rapide</p>
TENEUR EN EAU	Décantation	ESSO REP	<p>Mesure simple de suivi et d'indication de l'évolution de la teneur en eau libre</p> <p>Permet de couvrir toute la gamme de mesure mais sans précision</p>
	Distillation (Dean et Stark)	NF T 60-113	Méthode performante mais trop précise pour des teneurs en eau supérieures à 5 %
	Karl Fischer	IP 356-82 (voir notice d'utilisation des appareils KF)	Mesure précise et automatisable à utiliser avec réserve en présence de fortes teneurs en hydrogène sulfuré

TYPE DE MESURE	MÉTHODE	NORME OU PROCÉDURE RECOMMANDÉE	
		REFERENCES	OBSERVATIONS
SALINITÉ	Conductimétrie	ESSO REP	Utilisation du salinomètre UMP (Universal Malhey Products) ou G.C.A (Precision Scientific Co) ou Hermann Moritz
		ASTM D 3230 ou IP 265	Mise en œuvre rapide mais interfère avec les composés soufrés (mercaptans) (voir LC)
	Par extraction (dosage des chlorures)	NF M 07-023 ou IP 77	Méthode performante
TENEUR EN H ₂ S ET MERCAPTANS (RSH)	Potentiométrie	(interne)	Effectuer la mesure en dessous de la température de prélèvement
TENSION DE VAPEUR REID (TVR)	physique	NF M 07-007	Durée de la mesure : 15 minutes à 2 heures suivant la nature du brut
POINT D'ÉCOULEMENT	physique	NF T 60-105	A réaliser sur brut anhydre - Appliquer rigoureusement la norme : le passé thermique de l'échantillon influant sur le résultat
VISCOSITÉ CINÉMATIQUE	physique	NF T 60-100	Utiliser le viscosimètre Cannon-Fenske pour liquides opaques Température opératoire : au moins 5°C au-dessus du point d'écoulement - En présence de sable filtrer l'échantillon
COMPOSITION	Analyse chromatographique en phase gazeuse	(interne)	Pour l'échantillonnage et la mesure (voir LC)
INDICE D'ACIDITÉ	Potentiométrie	(interne)	Mise en œuvre délicate

Table 4: Mesures sur les huiles et les condensats stabilisés

6.6.2. Mesures sur les gaz, les condensats non stabilisés et les gaz naturels liquéfiés

TYPE DE MESURE	MÉTHODE	NORME OU PROCÉDURE RECOMMANDÉE	
		REFERENCES	OBSERVATIONS
POINT DE ROSÉE (eau)	"Dew point tester" "Dew Scope" Hygromètres (Casella, Shaw...)	ASTM 1142 (voir notice d'utilisation des appareils) (interne)	En présence de glycol effectuer plusieurs mesures, veiller à la plage d'utilisation des appareils
TENEUR EN EAU	Appareil Dupont de Nemours	(voir notice d'utilisation)	
POINT DE ROSÉE (hydrocarbures)	"Dew point tester" "Dew scope" "General Eastern"	Absence de norme réellement utilisable	Mesure contractuelle Mesure délicate, à effectuer en liaison avec le LC
TENEUR EN CONDENSAT (hydrocarbures)	Par calcul		A partir des analyses chromatographiques
COMPOSITION	Analyse chromatographique	NF X 20-501	Suivre les préconisations du LC
POUVOIR CALORIFIQUE	Chromatographie et calcul PCS	(interne)	Calcul à partir du PC de chaque constituant dont la teneur est déterminée par l'analyse chromatographique.
	Chromatographie et calcul PCS	ESSO REP ou ASTM D 3588	Méthode performante Calcul à partir de la densité de chacun des constituants Possibilité d'un calcul approché

TYPE DE MESURE	MÉTHODE	NORME OU PROCÉDURE RECOMMANDÉE	
		REFERENCES	OBSERVATIONS
TENEUR EN HYDROGENE SULFURE (H ₂ S) ET EN MERCAPTANS (RSH)	Appareil Dräger	(se conformer strictement à la notice d'utilisation de l'appareil)	Méthode rapide, semi quantitative Effectuer les mesures aussi près que possible de la pression atmosphérique Stockage des tubes réactifs à une température inférieure à 25°C
TENEUR EN HYDROGENE SULFURE (H ₂ S) ET EN MERCAPTANS (RSH)	Potentiométrie	(interne) ou ASTM 2385 ou UOP 212	Méthode performante, convient pour les faibles teneurs
	Iodométrie	(interne) ou ASTM D 2385 ou IP 103	Méthode performante permettant le dosage de traces
TENEUR EN ANHYDRIDE CARBONIQUE (CO ₂)	Chromatographie	NF X 20-501	Méthode rapide
	Appareil Dräger	(voir notice d'utilisation)	Méthode rapide, semi quantitative
	Acidimétrie	(interne)	
TENEUR EN MERCURE	Piégeage du Mercure	(interne)	Prélèvements avec consignes LC
	Fluorescence X		Analyse réalisée par le LC

Table 5: Mesures sur les gaz, les condensats non stabilisés et les gaz naturels liquéfiés

6.6.3. Mesures sur l'eau d'injection et l'eau produite

TYPE DE MESURE	METHODE	NORME OU PROCEURE RECOMMANDEE	
		REFERENCES	OBSERVATIONS
PH	Papier pH	Bande à gamme étalée	Estimation rapide, à réaliser au point d'échantillonnage
	Electrométrie	NF T 90-008	<p>Mesure rapide et précise, à réaliser au point d'échantillonnage en débit continu.</p> <p>Utiliser de préférence un pHmètre portatif à lecture digitale à cristaux liquides, avec correction de température et équipé d'une électrode combinée gainée de plastique</p> <p>Les résultats doivent <u>obligatoirement</u> être accompagnés de la valeur de la température.</p>
DENSITE	Densimétrie	(interne)	<p>Les résultats doivent <u>obligatoirement</u> être accompagnés de la valeur de la température</p> <p>Voir abaques : densité en fonction de la température et de la salinité</p>
SALINITE TOTALE	Conductimétrie	Trousse Hach	<p>Mesure rapide, indiquer <u>obligatoirement</u> la température</p> <p>Nécessité de convertir les résultats en unité de résistivité</p>
RESISTIVITE	Conductimétrie	(interne)	Mesure précise, utiliser de préférence un résistivimètre à lecture directe et digitale
TENEUR EN CHLORURE	Volumétrie (au nitrate d'argent : méthode de Mohr)	NF T 90-014	<p>Dosage à effectuer en milieu neutre</p> <p>Veiller à la bonne agitation en fin de virage de l'indicateur</p>

TYPE DE MESURE	METHODE	NORME OU PROCEOURE RECOMMANDEE	
		REFERENCES	OBSERVATIONS
TENEUR EN ANHYDRIDE CARBONIQUE LIBRE	Acidimétrie (dosage à la phénolphtaléine)	(interne)	Les conditions de prélèvement influent directement sur les résultats. La mesure exacte de la teneur en CO ₂ ne peut être faite que par prélèvement PVT et analyse du Laboratoire Central
TENEUR EN HYDROGENE SULFURE	Iodométrie (dosage en retour de l'iode libre par le thiosulfate)	(interne)	Procédure à adapter en fonction de l'importance des teneurs en H ₂ S.
	Colorimétrie	Trousse Hach	Mesure qualitative
TENEUR EN OXYGENE DISSOUS	Electrométrie	NF T 90-106	Mesure rapide et précise jusqu'à quelques p.p.b. certaines électrodes sont empoisonnées par l'hydrogène sulfuré - effectuer la mesure sous agitation ou débit constant (certains appareils ont un agitateur incorporé)
TENEUR EN OXYGENE DISSOUS	Colorimétrie	« Chemets »	Mesure très rapide bien adaptée au chantier Table de solubilité de l'Oxygène dans l'eau en fonction de la température et de la pression > voir norme : NF T 90-032
TENEUR EN CHLORE LIBRE	Méthode à la diphényl-dithiazine Iodométrie	Trousse Hach	Mesure rapide à réaliser au point d'échantillonnage Difficulté d'analyse en présence de Magnésium
	Colorimétrie	Chemets	
TENEUR EN FER TOTAL	Colorimétrie	Trousse Hach "kit Chemets"	Echantillonnage particulier Mesure rapide pour des teneurs en Fer comprises entre 1 et 10 ppm Effectuer des dilutions entre 10 et 50 ppm

TYPE DE MESURE	METHODE	NORME OU PROCEOURE RECOMMANDEE	
		REFERENCES	OBSERVATIONS
TENEUR EN FER FERREUX (DISSOUS)	Colorimétrie	Trousse Hach	Echantillonnage particulier
TENEUR EN CALCIUM (dureté calcique)	Complexométrie	Trousse Hach	Mesure rapide
TENEUR EN CALCIUM + MAGNÉSIUM (dureté totale)	Complexométrie	Trousse Hach	Mesure rapide
TENEUR EN SULFATE	Turbidimétrie	Trousse Hach	Mesure rapide mais soumise à une interférence dans le cas d'eau colorée ou dans le cas de turbidité
BACTÉRIES SULFATO-RÉDUCTRICES	"Test kit" (qualitatif)	(interne)	Ensemencement de deux "Test kits" pour détection
	"Test kit" (numération)	(interne)	Test à effectuer au point d'échantillonnage 1) avant traitement par un bactéricide 2) 24 heures minimum avant traitement par un bactéricide
MATIERES EN SUSPENSION	Filtration sur millipore	ESSO REP	Mesure simple et indicative du caractère colmatant de l'eau Test à effectuer à proximité du point d'échantillonnage
	Optique ou électrique	Compteur de particules	Mesure approfondie - manipulation délicate - appareil fragile pouvant être utilisé en laboratoire de chantier

TYPE DE MESURE	METHODE	NORME OU PROCEOURE RECOMMANDEE	
		REFERENCES	OBSERVATIONS
	Turbidimétrie	(se référer à la notice de l'appareil)	Contrôle rapide, qualitatif - interférences par l'huile et coloration - Mesure non linéaire avec la masse Mesure de suivi de production
POUVOIR COLMATANT	Filtration	ESSO REP	Test à effectuer à proximité du point d'échantillonnage
	Filtration/ IC20	(interne)	Test à effectuer à proximité du point d'échantillonnage
	Filtration/ Fouling index	Degrémont	Test à effectuer à proximité du point d'échantillonnage

Table 6: Mesures sur l'eau d'injection et l'eau produite

6.6.4. Mesures liées à la surveillance des traitements

TYPE DE TRAITEMENT	TYPE DE MESURE	METHODE	NORME OU PROCEDURE RECOMMANDEES	
			REFERENCES	OBSERVATIONS
DESEMULSION DESSALAGE	Teneur en eau	Centrifugation (BSW)	NF M 07-020	La méthode à utiliser dépend des spécifications contractuelles et des teneurs attendues
		Décantation	ESSO REP	
		Distillation	NF T 60-113	Voir observations tableau § 6.6.1
		Karl Fischer	IP 356-82	
	Salinité	Conductimétrie par extraction	ESSO REP	Voir observations tableau § 6.6.1
			NF M 07-023	
	"Bottle-test"	Vitesse de décantation	(interne)	Méthode comparative permettant la sélection de désémulsifiant A n'utiliser que sur l'émulsion réelle
ANTI-BACTERIEN	Bactéries sulfatoréductrices	"Test kit" qualitatif quantitatif	(interne)	Voir observations tableau § 6.6.3
	Hydrogène sulfuré dissous	Iodométrie	(interne)	Voir observations tableau § 6.6.3I
		Colorimétrie	Trousse Hach	On surveillera l'évolution de la teneur en H ₂ S
	Teneur en Fer total	Colorimétrie	Trousse Hach "kit Chemets"	Voir observations tableau § 6.6.3

TYPE DE TRAITEMENT	TYPE DE MESURE	METHODE	NORME OU PROCEDURE RECOMMANDEES	
			REFERENCES	OBSERVATIONS
	Teneur en agents bactéricides	Colorimétrie	(interne)	Ne s'applique qu'au dosage des aldéhydes Pour d'autres agents bactéricides : pas de méthode générale - se référer au Laboratoire Central ou au fournisseur du produit
ANTIDEPOTS MINERAUX	Teneur en produits phosphorés	Colorimétrie	"kit Hach" (phosphonates)	Se référer à la notice d'utilisation Pour d'autres agents inhibiteurs de dépôts : pas de méthode générale - se référer au fournisseur du produit
	Dépôts minéraux	Analyse chimique	(interne)	Méthode adaptée aux dépôts minéraux ayant pour origine la corrosion, l'instabilité ou l'incompatibilité des eaux
ANTI-CORROSION	pH	Electrométrie	NF T 90-008	Voir observations tableau § 6.6.3
	Teneur en Fe dissous et Fe total	Colorimétrie	(interne)	Précautions particulières d'échantillonnage
	Teneur en Oxygène dissous	Colorimétrie	"kit Chemets"	Mesures de surveillance des eaux d'injection
	Teneur en agents réducteurs (sulfite-hydrazine)		Trousse Hach	
	Teneur en anhydride carbonique et hydrogène sulfuré	Voir tableaux § 6.6.2 § 6.6.3	(interne)	Mesures effectuées initialement pour apprécier l'agressivité du milieu
	Coupons de corrosion	Pesée	(interne)	Le choix du point de contrôle, la mise en place, la durée de séjour et le retrait sont fixés et effectués par le service compétent

TYPE DE TRAITEMENT	TYPE DE MESURE	METHODE	NORME OU PROCEDURE RECOMMANDEES	
			REFERENCES	OBSERVATIONS
	Sondes électrochimiques	Electrochimie	(interne)	Mesure périodique Méthode nécessitant l'immersion permanente de la sonde dans l'eau
	Sondes à résistance	Electrique	(interne)	Mesure périodique Adaptée en milieu gazeux
	Teneur en inhibiteurs de corrosion		(interne)	Pas de méthode générale Se référer au Laboratoire Central ou au fournisseur de produits
DÉSHYDRATATION DES GAZ AU TRIETHYLENE GLYCOL (TEG)	Teneur en eau résiduelle dans le gaz	Hygromètres	(interne)	Voir observations tableau § 6.6.2
	Teneur en eau du TEG	Karl Fischer	(voir notice d'utilisation des appareils)	Mesure précise, ponctuelle et automatisable La valeur obtenue est à comparer à celle obtenue sur TEG avant utilisation A utiliser avec précaution en présence d'une forte teneur en hydrogène sulfuré
	Intervalle de distillation	Distillation	(interne)	Sert à contrôler une éventuelle dégradation en Ethylène glycol (EG) et en Diéthylène glycol (DEG) Peut être confirmée par mesure de la teneur en TEG

TYPE DE TRAITEMENT	TYPE DE MESURE	METHODE	NORME OU PROCEDURE RECOMMANDEES	
			REFERENCES	OBSERVATIONS
	Teneur en TEG	Chromatographie en phase gazeuse	(interne)	<p>Sur colonne Tenax GC, chromosorb 101 ou porapak PS</p> <p>Voir préconisations du Laboratoire Central</p> <p>Contrôle d'une éventuelle dégradation en EG et en DEG - Peut être détectée par couleur et pH faible et odeur de "caramel"</p>
	Teneur en chlorure du TEG	Volumétrie	NF T 90-014	<p>Diluer une quantité connue de glycol dans l'eau distillée pour le dosage</p> <p>Permet de prévenir ou de contrôler un éventuel entartrage de l'installation</p>
	pH du TEG	Électrométrie	NF T 90-008	<p>Contrôle de la corrosivité de la solution - le pH doit être maintenu entre 7 et 9</p> <p>Utiliser de préférence des électrodes spécifiques pour le milieu glycol (voir notices fabricants) sinon utiliser une solution : 1 volume de glycol + 1 volume d'eau déminéralisée de pH ajusté à 7 en prenant soin de vérifier la température car la dilution est exothermique</p>
	Acidité du TEG	Volumétrie	(interne)	Contrôle de la spécification d'un TEG commercial
	Teneur en Fer total du TEG	Colorimétrie	Trousse Hach	<p>Effectuer la mesure sur une solution d'environ 10 g/litre de TEG acidifié</p> <p>Voir chapitre 2 : échantillonnage</p>

TYPE DE TRAITEMENT	TYPE DE MESURE	METHODE	NORME OU PROCEDURE RECOMMANDEES	
			REFERENCES	OBSERVATIONS
	Teneur en hydrocarbures du TEG	Distillation	(interne)	Pour les hydrocarbures legers
		Infrarouge	Horiba ou Myran	Voir observations tableau § 6.6.3 Extraction des hydrocarbures lourds au tétrachlorure de carbone et dosage par infrarouge
	Tendance au moussage		(interne)	On utilisera de l'air déshuilé (type air-instrument)
	Teneur en chlorure du TEG	Volumétrie	NF T 90-014	Diluer une quantité connue de glycol dans l'eau distillée pour le dosage Permet de prévenir ou de contrôler un éventuel entartrage de l'installation
	pH du TEG	Électrométrie	NF T 90-008	Contrôle de la corrosivité de la solution - le pH doit être maintenu entre 7 et 9 Utiliser de préférence des électrodes spécifiques pour le milieu glycol (voir notices fabricants) sinon utiliser une solution : 1 volume de glycol + 1 volume d'eau déminéralisée de pH ajusté à 7 en prenant soin de vérifier la température car la dilution est exothermique
DÉSULFURATION DES GAZ AUX AMINES	Teneur en H ₂ S dans le gaz	Appareil d'Orsat	(interne)	Voir observations tableau § 6.6.2
		Potentio métrie	(interne)	
		Iodométrie	(interne)	

TYPE DE TRAITEMENT	TYPE DE MESURE	METHODE	NORME OU PROCEDURE RECOMMANDEES	
			REFERENCES	OBSERVATIONS
	Alcalinité des solutions d'amine	Acidimétrie	ESSO REP	Ne pas utiliser de récipients métalliques pour l'échantillonnage et se conformer aux règles de sécurité Dosage de l'amine régénérable
	Teneur en H ₂ S des solutions d'amine	Iodométrie	ESSO REP	Précautions d'échantillonnage : voir ci-dessus
	Tendance au moussage		(interne)	On utilisera de l'air déshuilé (type air-instrument)

Table 7: Mesures liées à la surveillance des traitements

7. CONTRÔLES DES FLUIDES EN ASSISTANCE TRAITEMENT

La notion de traitement désigne ici tous les moyens de production aussi bien physiques que chimiques, qui à partir des puits doivent permettre, par transformation, d'obtenir des effluents séparés et stabilisés, répondant aux normes de qualité prévues sur la chaîne de production et en fin de procédé : qualité stockage des hydrocarbures et qualité rejet des fluides non commercialisés.

Ces transformations doivent pouvoir se faire en sécurité, notamment en maîtrisant toutes les interactions néfastes des fluides entre eux (précipitation de dépôts minéraux ou organiques, moussage..), ou bien avec les installations elles mêmes (problèmes de corrosion interne)

La prévention et les moyens de lutte contre tous ces problèmes font appel à de nombreuses mesures qui sont réalisées par le laboratoire exploitation. Ce chapitre a pour objet de passer en revue les principales d'entre elles en les regroupant par thèmes :

7.1. TRAITEMENT ANTICORROSION

Le laboratoire intervient pour le suivi de la corrosion interne en procédant au dosage des agents agressifs, en analysant les produits de corrosion (solubles ou précipités sous forme de dépôts), en dosant les produits chimiques de traitement anticorrosion.

De nombreux traitements chimiques sont destinés à protéger les installations, soit en éliminant ou en réduisant le pouvoir oxydant des fluides hydratés, soit en les inhibant par injection de produits spécifiques.

Dans tous les cas la surveillance de la corrosion passe par la mesure d'une grandeur importante qui est la vitesse de corrosion interne (V_{corr}).

Différentes métrologies permettent d'évaluer cette grandeur :

- ⊕ Pertes de poids mesuré sur coupon,
- ⊕ Dosage du fer dans les fluides,
- ⊕ Sondes électrochimiques
- ⊕ Inspection interne et contrôle instrumenté sur les installations pour estimation des pertes d'épaisseur par corrosion (CND, radiographie, ultra-sons, raclage instrumenté...)

Toutes ces méthodes ont pour but une évaluation de la vitesse de corrosion généralisée de l'acier ordinaire qui est la matière constitutive des installations pétrolières.

Le laboratoire intervient au niveau des trois premières.

Les pertes d'épaisseurs ou pertes de poids par corrosion, ou encore la mesure d'un courant de corrosion, ramenés à une surface exposée permettent de calculer V_{corr} qui s'exprime:

- ⊕ En mm/an ou en mpy (mil per year qui équivaut à 0,00254 mm/an)
- ⊕ $V_{corr} = 1 \text{ mm/an}$ traduit une perte de métal de $0,78 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{an}$

Si la corrosion est purement de nature électrochimique, V_{corr} correspond une densité de courant de corrosion pour laquelle : 1 mA/cm^2 dissout $11,7 \text{ mm/an}$ de Fe (Loi de Faraday)

7.2. TRAITEMENT BACTÉRICIDE

Ce traitement bien que à part, fait tout de même partie du traitement anticorrosion.

La corrosion bactérienne est généralement due à des pollutions des installations par de l'eau de mer, il est rare mais pas impossible de rencontrer des bactéries sulfato-réductrices dans le gisement. Ces bactéries entraînent des corrosions localisées sous des dépôts de sulfure de fer. Le milieu est acidifié localement par réduction des sulfates présents dans l'eau et production d' H_2S . La détection des bactéries responsables de ces transformations, et leur élimination est une nécessité absolue.

Détection :

Le laboratoire exerce une surveillance sur les réseaux production hydratés par mise en œuvre de TK (Test kit) de détection des bactéries Sulfato ou Thiosulfato-Réductrices (BSR et TSR) susceptibles de polluer les installations.

Numération :

Après détection d'une pollution le laboratoire à des numérations pour caractériser en première approche l'importance des risques de corrosion bactérienne (nombre de germes vivants par ml)

Les contrôles TK sont réalisés directement sur les eaux ou au moyen de sondes biologiques.

Estimation des risques :

On admet en première approche que des pollutions < de 100 à 1000 germes / ml en présence d'un traitement bactéricide, restent sous contrôle et présentent des risques mesurés de corrosion.

Contrôle d'efficacité des traitements bactéricides :

Le traitement se fait par injection de produit bactéricide, en continue ou plus fréquemment par batch à fortes concentrations.

Lorsque la pollution se situe dans un réseau d'oléoducs, la difficulté consiste à traiter simultanément l'ensemble du réseau.

Un traitement choc à forte concentration élimine la grande majorité des bactéries. Si par contre dans certains points du réseau le bactéricide se retrouve à faible concentration, certaines bactéries peuvent survivre. Cela conduit alors à sélectionner les souches les plus résistantes. On peut donc à terme voir l'efficacité du traitement diminuer très fortement.

On pallie à ce phénomène, d'abord en évitant ces zones à faible concentration. Ce point suppose des traitements concertés et à horaire précis sur l'ensemble des branches du réseau et conjugués si possible avec le passage de racleurs.

L'autre possibilité consiste à périodiquement changer le type de produit de façon à supprimer tous les phénomènes d'accoutumance.

7.3. EAUX DE RELEVAGE ET D'INJECTION

Ce type de traitement s'applique le plus fréquemment à l'eau de mer, il vise à supprimer principalement l'oxygène dissous à l'origine d'une corrosivité importante qui est aggravée par la salinité. On cherche à éliminer l'oxygène qui est le carburant des réactions de corrosion.

La désaération se fait par deux méthodes complémentaires :

- ⊕ Un stripping au gaz ou sous vide pour éliminer la majeure partie de l'oxygène
- ⊕ Une injection de bisulfite destinée à réduire chimiquement le reliquat d'oxygène dissous

Ce traitement est suivi par la mesure en oxygène résiduel ainsi que des contrôles bactériens et de vitesse de corrosion ; en effet après désaération il y a un risque de prolifération des BSR du fait que celles ci sont des bactéries anaérobies et que l'eau de mer est un milieu riche en sulfates.

7.4. PROBLÈME D'ÉVACUATION DES FLUIDES VISQUEUX

Ce type de problème est du :

- ⊕ Soit à des émulsions très visqueuses produites par une forte agitation (ex : pompage en amont d'une ligne d'expédition ou activation par gas-lift d'un puits) sur un effluent hydrocarbure fortement hydraté (BS&W de 40 à 70%)
- ⊕ Soit à des bruts paraffiniques transportés à froid.

Le traitement consiste dans le premier cas à abaisser la viscosité par injection d'un produit désémulsifiant et dans le second par injection de « Pour Point Dépresseur » pour abaisser la température de formation des gels paraffiniques.

La mise en œuvre de ces traitements palliatifs est supervisée par des contrôles du laboratoire, respectivement sur la qualité des émulsions (« bottle test » en désémulsion) et les points d'écoulement.

7.5. FORMATION DE DÉPÔTS

Les dépôts rencontrés en exploitation pétrolière peuvent être de nature organique ou minérale, les principaux sont :

- ⊕ Paraffines
- ⊕ Asphaltènes
- ⊕ Carbonates
- ⊕ Sulfates de Baryum ou de Calcium
- ⊕ Naphténates
- ⊕ Halite (NaCl)

Les traitements peuvent être préventifs ou curatifs, dans certains cas, comme les dépôts de sulfate de baryum, ils sont pratiquement impossibles avec les solutions classiques, ils sont étudiés au cas par cas.

Chacun de ces dépôts peut être traité préventivement par des produits chimiques spécifiques. Les dépôts de Halite rencontrés dans certains puits sont éliminés par lavage à l'eau douce.

Quelques dépôts peuvent être traités de manière palliative par traitement chimique adapté comme les dépôts d'asphaltènes, ou corrective par raclage pour les dépôts de paraffine.

7.6. PROBLÈMES DE SÉPARATION DE PHASES

La séparation des phases concerne principalement les procédés de déshydratation des huiles, de séparation du gaz, de déshuilage des eaux de rejets, de filtration des eaux d'injection.

Un mauvais fonctionnement de ces traitements conduit

- ⊕ à une expédition de l'huile ou du gaz hors des normes commerciales ou des consignes d'export,
- ⊕ à l'apparition de mousse dans l'huile qui nuit à la séparation du gaz, et gêne son évacuation par pompage,

- ✚ à un non respect des normes de rejets dans le milieu extérieur des eaux de production.
- ✚ au colmatage des puits injecteurs

Les traitements sont généralement d'ordre chimiques (désémulsifiant, anti-mousse, floculant, chloration ..) ou opérationnels (paramètres de fonctionnement des procédés de séparation).

Le laboratoire peut être sollicité pour réaliser toute sorte de contrôles dans ces domaines, soit pour prévenir les problèmes ou les traiter et à cet effet réaliser les « bottle test » de sélection de produits performants.

7.7. TRAITEMENT DU GAZ.

La mise en œuvre et le suivi des traitements font appel à des procédés et des contrôles complexes. Les problématiques associées sont simplifiées ci dessous.

Le traitement du gaz peut aller de la simple déshydratation pour éviter la formation d'hydrate à des procédés physico chimiques de purification pour atteindre une qualité commerciale.

Les problèmes peuvent se classer en 3 catégories :

- ✚ Formation d'hydrate,
- ✚ Corrosion des lignes,
- ✚ Mise aux normes commerciales ou d'export.

Les traitements pour éviter la formation de bouchon d'hydrate sont :

- ✚ La déshydratation (contacteur glycol)
- ✚ L'injection de produits chimiques à action thermodynamique (méthanol, glycols)
- ✚ L'injection de produits chimiques à faible dosage (cinétiques ou anti agglomérants)

Lorsque le gaz n'est pas déshydraté, son transport en présence de composés acides peut engendrer des risques de corrosion. Les deux principaux traitements sont :

- ✚ L'injection d'inhibiteur de corrosion,
- ✚ L'injection d'une amine neutralisante (MDEA) couplée avec une injection de mono éthylène glycol.

De nombreux procédés existent pour effectuer la mise aux normes d'expédition. On peut les classer en trois grandes catégories correspondant à trois fonctions différentes :

- ⊕ La désacidification (extraction du CO₂, H₂S, Mercaptans)
- ⊕ Le fractionnement (extraction des coupes lourdes)
- ⊕ Dé-mercurisation.

7.8. ORGANISATION DES CONTRÔLES DES TRAITEMENTS

La liste des contrôles incluant les mesures, leur périodicité, les points de mesures ou d'échantillonnage détaillés, ainsi que les méthodes utilisées, est émise par les entités du Support Technique Exploitation qui sont associées dans la supervision technique des traitements : Noyau LCTI (Labo Corrosion Traitement Inspection).

7.8.1. Contrôle des quantités de produits chimiques injectés et de leur efficacité

Le contrôle des quantités de produits chimiques de traitement injectés est de la responsabilité directe des chefs de site qui doivent tenir compte des consignes qui sont fournies et des mises à jour périodiques.

Les quantités injectées sont contrôlées systématiquement et un rapport récapitulatif périodique est émis.

Les différents contrôles d'efficacité sont spécifiés par le Support Technique qui est en charge de fournir aux différents intervenants un document listant l'ensemble des interventions et leur périodicité.

Ce document est remis à jour périodiquement en fonction des résultats, il est conservé par le responsable de site et les entités opératrices des contrôles (laboratoire, production,...) en charge de le faire appliquer.

Pour des raisons pratiques, il est préférable de mentionner sur le même document les contrôles correspondant aux activités « traitement de l'huile, du gaz et de l'eau » et « corrosion interne ».

Les contrôles d'efficacité sont spécifiques des thèmes suivants :

- ⊕ La rhéologie des fluides
- ⊕ Les risques de dépôts
- ⊕ La séparation des phases (huile/eau)

- ⊕ Les risques de pollutions bactériennes
- ⊕ La corrosion interne,
- ⊕ La physico-chimie des eaux d'injection,
- ⊕ Le traitement du gaz.

Les contrôles peuvent être de nature très différente, la plupart du temps, il s'agit d'un échantillonnage simple suivi d'analyses spécifiques sur site si les moyens le permettent ou en laboratoire base.

Il peut s'agir du relevé des coupons de corrosion, de la lecture de sondes installées in-situ... Ces activités sont, sur site, souvent opérées par diverses personnes (production ou laboratoire), il est donc plus simple qu'elles puissent s'appuyer sur un document unique spécifiant ces interventions.

Le ST peut également souhaiter disposer d'informations comme la quantité estimée de dépôt récupéré dans une gare racleur. Ce type de demande particulière doit pouvoir être rapportée par le PDMS.

7.8.2. Exemples de contrôle de l'efficacité des traitements

La liste indiquée ci-dessous n'est pas exhaustive et ne prétend pas couvrir l'ensemble des réactions à avoir en cas de problème. Elle est donnée à titre d'exemple.

7.8.2.1. Rhéologie des fluides

Dans ce domaine la bonne évacuation des effluents peut être contrôlée par :

- ⊕ Les mesures de pression amont et aval de l'effluent.
- ⊕ Les mesures périodiques de viscosité
- ⊕ Les mesures de point d'écoulement

En cas d'anomalie, telles que la chute du débit, l'augmentation des pressions, les actions correctives sont mises en œuvre rapidement (reprise ou augmentation de l'injection du produit de traitement).

7.8.2.2. Risques de dépôts

L'absence de dépôts peut être vérifiée par les relevés périodiques de débits et pressions dans les installations, en cas de variation de ces paramètres on doit impérativement en

rechercher la cause. La composition de l'huile a une grande importance dans la recherche des causes. Les contrôles les plus courants sont :

- ⊕ Mesure des paramètres débit/pression
- ⊕ Jaugeage des niveaux solides dans les capacités,
- ⊕ Mesure et composition des dépôts après raclage de la conduite
- ⊕ Radiographie de la conduite

En règle générale, lorsque le contrôle montre un défaut de traitement, il n'est pas impératif d'avoir une réaction rapide. Les dépôts ont une cinétique de construction relativement lente.

7.8.2.3. Séparation des phases

La qualité de la séparation se fait par l'analyse des effluents prélevés sur site sous la responsabilité du C.d.S.. Le prélèvement de l'échantillon peut être fait par le site ou par un agent du laboratoire dépêché sur site. Son mesurés les paramètres suivants :

- ⊕ La teneur en eau et la salinité du brut
- ⊕ La stabilité des émulsions
- ⊕ La salinité des eaux de purges
- ⊕ La teneur en huile des eaux de rejet (Les normes doivent être respectées CR EXP/HSE 006)
- ⊕ Les indices de colmatage des eaux d'injection

7.8.2.4. Pollutions bactériennes

Le contrôle est fait par numération bactérienne sur des échantillons d'eaux prélevés en point bas des installations, ou sur les bio films récupérés sur les « bio probes ».

Lorsque le contrôle révèle la présence de bactéries, donc un défaut de traitement, les actions de renforcement du traitement bactéricide (augmentation fréquence et/ou importance des injections en « batchs » de bactéricide) sont réaliser dans un délai court.

A plus long terme, l'étude d'un bactéricide de type différent peut être lancée selon qu'il s'agisse d'un problème ponctuel ou d'un problème récurrent.

7.8.2.5. Traitement du gaz.

La qualité de la déshydratation peut être suivie par la mesure du point de rosée. Les contrôles effectués sur site sont généralement destinés à vérifier et valider les mesures d'analyseurs en ligne. Des analyses plus spécifiques sont faites sur l'unité de déshydratation comme le suivi de la qualité du glycol, le contenu en condensat, le rendement du procédé, l'analyse chromatographique du gaz pour déterminer sa teneur en eau résiduelle.

Les contrôles corrosion restent classiques et ne sont pas différents de ceux mentionnés précédemment.

Le contrôle de la mise aux normes du gaz se fait par analyse chimique (désacidification), chromatographique (fractionnement) ou par absorption (mercure).

Par ailleurs, chaque procédé fait appel à des techniques de contrôle particulières, liées à leur principe de fonctionnement.

En règle générale, les défauts de traitement de déshydratation sont ceux qui demandent la réaction la plus rapide. La formation d'hydrate conduit au bouchage des lignes de transport.

Pour la même raison, les procédés de lutte contre la formation d'hydrate par moyens chimiques, nécessitent des réactions quasi immédiates.

7.8.3. Rapports de contrôles

Une forme existe pour chaque type de contrôle routinier, certaines mesures sont consignées dans le cahier de laboratoire et ne font pas l'objet de rapport particulier comme les mesures de BSW ou de teneur en sel.

Les contrôles liés à des campagnes d'essais font l'objet d'un rapport spécifique comme les résultats des tests de produits.

Le S.T. est responsable du rapport reprenant les résultats de ces contrôles. Ce rapport est envoyé au C.d.S. et au responsable de l'Intégrité des Installations (inspection / corrosion) lorsqu'il inclut les contrôles corrosion interne.

La validation, l'interprétation des mesures sont sous la responsabilité du S.T..

Le rapport est archivé par le S.T..

8. HYGIÈNE SÉCURITÉ ET ENVIRONNEMENT

La sécurité au laboratoire a deux dimensions. L'une concerne l'infrastructure et les équipements du laboratoire, elle est abordée au chapitre « infrastructure et équipements du laboratoire ». L'autre concerne la responsabilité des intervenants dans leur travail, les manipulations et les tâches quotidiennes du laboratoire. C'est ce deuxième aspect qui est traité dans ce chapitre.

Pour se protéger soi même et protéger ceux qui travaillent avec soi il est nécessaire de respecter certaines règles élémentaires, rappelées ici concernant les bonnes pratiques en générale et la gestion des risques chimiques liés aux produits.

8.1. LES BONNES PRATIQUES

Les interdits

- ⊕ Fumer boire et manger
- ⊕ Travailler seul
- ⊕ Pipeter à la bouche
- ⊕ Porter des vêtements inadaptés

Les Obligations

- ⊕ Port d'une combinaison en coton
- ⊕ Port de lunettes de sécurité pour les manipulations avec risques de projection de matière
- ⊕ Port de gants pour manipuler les produits corrosifs et toxiques
- ⊕ Cheveux longs attachés

Les vérifications

- ⊕ Numéros d'urgence, arrêt d'urgence
- ⊕ Issus de secours et point de rassemblement
- ⊕ Affichage des consignes du plan d'urgence et de sécurité
- ⊕ Affichage des codes et symboles
- ⊕ Disponibilité des masques et péremption des bouteilles et cartouches

- ✚ Disponibilité des extincteurs

Les recommandations

- ✚ Propreté du laboratoire, des paillasses et de la « vaisselle »
- ✚ Se déplacer sans courir
- ✚ Se laver les mains en quittant le laboratoire

En général le personnel de laboratoire sur les sites d'exploitation est bien sensibilisés à l'ensemble de ces bonnes pratiques générales à travers les formations sécurité obligatoires, ou des formations plus spécifiques dispensées par des organismes agréés.

Ces actions de formation comportent des sessions générales de lutte incendie et de secourisme et des sessions plus spécialisées pour les risques toxiques (ex : H₂S), avec protection respiratoire adaptée lors des interventions pour certaines mesures et prise d'échantillons.

8.2. LA SÉCURITÉ DES PRODUITS

Il s'agit ici des produits chimiques utilisés au laboratoire pour réaliser les mesures, ou bien des produits chimiques de traitement utilisés comme additifs des fluides pétroliers. Les fluides pétroliers eux sont à part (pas de Fiche des Données de Sécurité des produits, FDS) et ils sont en général manipulés en petites quantités au laboratoire, les risques principaux les concernant sont pris en compte dans les consignes générales de sécurité d'un site. Les risques les plus importants se situent généralement lors des prises d'échantillons sur les installations. La maîtrise des risques à ce niveau fait partie intégrante des consignes d'échantillonnage surtout en présence de risques spécifiques comme avec l'H₂S.

8.2.1. Les dangers des produits chimiques

Ils sont de trois types :

- ✚ Inflammabilité
- ✚ Toxicité
- ✚ Risques d'interaction entre eux et sensibilité à certains milieux.

Sur un site d'exploitation pétrolière les risques d'inflammabilité sont en général bien maîtrisés.

La principale source de dangers provient alors des risques de mélange fortuits ou de mauvaises conditions de stockage des produits et qui peuvent générer des réactions

chimiques dangereuses. Celles ci peuvent donner lieu à un phénomène exothermique plus ou moins rapide et se traduire de façon brutale par une déflagration, une détonation, des projections de matières ou une inflammation accompagnée ou non de dégagements de matières toxiques.

Par ailleurs certaines réactions lors des manipulations et des analyses peuvent aussi et de manière fortuite générer des émanations toxiques inattendues ; par exemple lors d'une attaque acide de dépôts de sulfures de fer recueilli dans les installations pour analyse et qui peut en fonction des quantités de matière en présence générer un dégagement d'H₂S conséquent.

Les dangers des produits chimiques sont décrits de façon très précise et exhaustive dans la Fiche des Données de Sécurité des produits (FDS) qui comporte 16 rubriques dont la définition est internationale : Marerial Safety Data Scheet (MSDS).

La liste ci dessous reprend la définition des 16 rubriques de la Fiche des Données de Sécurité des produits :

1. L'identification du produit chimique et de la personne, physique ou morale, responsable de la mise sur le marché.
2. Les informations sur les composants, notamment leur concentration, nécessaires à l'appréciation des risques.
3. L'identification des dangers.
4. La description des premiers secours à porter en cas d'urgence.
5. Les mesures de lutte contre l'incendie.
6. Les mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle
7. Les précautions de stockage, d'emploi et de manipulation.
8. Les procédures de contrôle de l'exposition des travailleurs et les caractéristiques des équipements de protection individuelle adéquats.
9. Les propriétés physico-chimiques
10. La stabilité du produit et sa réactivité.
11. Les informations toxicologiques.
12. Les informations écotoxicologiques.
13. Des informations sur les possibilités d'élimination des déchets.
14. Les informations relatives au transport.

15. Les informations réglementaires relatives en particulier au classement et à l'étiquetage du produit.

16. Toutes autres informations disponibles pouvant contribuer à la sécurité ou à la santé des utilisateurs.

Les fiches doivent être consultables sur les lieux d'utilisation des produits.

Concernant les produits de laboratoire il existe de nombreux sites web de téléchargement des FDS, en particulier le site de l'INRS. Celui ci met aussi à disposition des utilisateurs des fiches toxicologiques sur plusieurs centaines de substances chimiques, ainsi que des informations réglementaires et toxicologiques tenues à jour, ainsi que des recommandations d'utilisation et de prudence qui peuvent compléter utilement une FDS.

Concernant les produits chimiques de traitement les FDS doivent être fournis par les fournisseurs des produits et faire l'objet d'un recueil consultable à tout moment sur le site.

Bien que précieuse pour la sécurité, la FDS d'un produit n'est pas un document officiel, elle est rédigée par le responsable de la mise sur le marché du produit. Celui ci doit fournir une FDS à tout destinataire du produit qui est un utilisateur professionnel. La norme ISO 11014-1 détaille le contenu des différentes rubriques, et indique le niveau de saisie et les mentions obligatoires.

En outre la rubrique 15 doit reprendre les informations réglementaires de l'étiquetage concernant le classement éventuel du produit, avec les pictogrammes qui découlent des phrases de risques et de danger (phrases R) et des conseils de prudence (phrases S).

L'étiquette réglementaire donne aussi le Numéro CAS du produit (Chemical Abstract Service), qui est un identifiant informatique permettant d'identifier les espèces présentes sans ambiguïté. Un identifiant CAS peut être trouvé dans le « chemical substance index » sur le site www.cas.org. D'autres identifiants sont possibles selon CEE et EINEC principalement.

Outre les phrases (R) et (S) l'étiquette réglementaire peut contenir aussi des phrases (F) qui sont très importantes concernant les règles de stockage et de manutention du produit.

8.2.2. Les incompatibilités et les règles de stockage des produits

Ces règles découlent des recommandations de la rubrique 10 de la FDS : Stabilité et réactivité.

Elles résultent soit d'incompatibilité chimiques flagrantes (ex : espèce oxydante puissante mélangée avec un réducteur puissant ou de la matière organique) ; soit d'une sensibilité à un environnement inadapté (ex : réaction d'un produit très hygroscopique à l'humidité).

Les principales règles de stockage des produits sont :

- ⊕ Séparer les acides et les bases,
- ⊕ Séparer les combustibles (réducteurs) et les comburants (oxydants),
- ⊕ Placer les bouteilles de solvants volatils dans une armoire aérée,
- ⊕ Mettre les produits toxiques dans une armoire fermée à clef,
- ⊕ Ranger, de préférence, les liquides en dessous des solides

L'utilisation de produits chimiques présente, dans pratiquement tous les cas, des risques pour les personnes et l'environnement. La méconnaissance de ces risques a entraîné dans le passé de nombreux dommages de toutes natures.

Il est primordial que le personnel opérant sur les sites soit sensibilisé à ces risques ; il est donc impératif qu'il reçoive soit une formation sécurité spécifique à la manipulation des produits chimiques, soit que ces risques soient traités lors des stages sécurité plus généraux.

L'activité traitement doit également souvent prendre en charge l'élimination de certains déchets. Ce sont principalement :

- ⊕ Le contenu des gares racleurs,
- ⊕ Les produits chimiques périmés, dégradés ou inutilisés,
- ⊕ Les emballages vides
- ⊕ Les fûts dégradés ou ceux dont le marquage est illisible
- ⊕ Les dépôts minéraux dangereux comme ceux pouvant contenir des éléments radioactifs (sulfate de Baryum)
- ⊕ Etc....

8.2.3. Exposition aux solvants

Un laboratoire d'exploitation pétrolière consomme relativement beaucoup de solvants et notamment du Toluène. Ce produit est très utilisé dans les mesures sur les huiles. Son utilisation est prescrite par exemple dans la norme de mesure du BSW pour diluer l'huile et abaisser sa viscosité et faciliter ainsi la décantation de l'eau pendant la centrifugation à 50°C. Par ailleurs se produit est très utilisé aussi dans tous les « bottle test » d'essais sur le brut des produits solubles dans l'huile et il sert aussi parfois de produit de rinçage avant nettoyage de la verrerie souillée par les manipulations d'huile.

Ce solvant dont l'étiquetage réglementaire est rappelé ci dessous, fait partie des solvants aromatiques, il est donc impératif de minimiser l'exposition respiratoires dans les locaux de travail en respectant les valeurs limites d'exposition professionnelle.



Figure 13: Exemple d'étiquetage

Nous donnons ci après à titre d'exemple les valeurs limites d'exposition extraites de la FDS

Valeurs limites établies pour les solvants aromatiques					
Substance	N° CAS	VME (ppm)	VME (mg/m ³)	VLCT (ppm)	VLCT (mg/m ³)
Toluène*	108-88-3	100	375	150	550

* Valeurs avant transposition de la directive européenne 2006/15/CE

Table 8: Exemple de valeurs limites d'exposition

La VME (valeur limite de moyenne d'exposition) est mesurée sur la durée d'un poste de travail de 8 heures.

La VLCT (valeur limite court terme) est une valeur plafond mesurée sur une durée maximale de 15 minutes.

En général les laboratoires des filiales, pour limiter l'exposition remplacent le toluène par du kérozène (moins nocif) pour toutes les applications huile sur champs, elles limitent aussi quand c'est possible les températures d'essais et utilisent le toluène uniquement pour réaliser les mesures officielles du BSW au laboratoire de chargement, l'application de la norme étant stricte dans ce cas.

Par ailleurs il convient chaque fois que c'est possible de manipuler les solvants et notamment les produits aromatiques sous hotte, ce qui est le meilleur moyen de limiter l'exposition.

8.3. FORMATION SÉCURITÉ SPÉCIFIQUE

Le personnel de laboratoire comme l'ensemble du personnel opérationnel reçoit une formation sécurité obligatoire soit interne soit dispensée par des organismes agréés avant toute intervention sur site ; cette formation comporte les sessions suivantes :

- ✚ Protection respiratoire lors de la prise d'échantillons (impératif en milieu toxique)
- ✚ Lutte incendie (manipulation de méthanol par exemple)
- ✚ Habilitation entreprise
- ✚ Secourisme SST (encadrement)



D'autres formations spécifiques peuvent être dispensées au cas par cas, la précédente liste n'est pas exhaustive.

8.4. EXEMPLE DE FICHE DONNEES DE SECURITE

Les pages suivantes contiennent un exemple d'une fiche de données de sécurité du Toluène.

TOTAL PETROCHEMICALS

Fiche de données de sécurité

Produit :		TOLUENE	Page : 1 / 13
		version (fr) n° : 5.00	Révisée le : 21/09/2006 Remplace la fiche du : 17/08/2006
			
F : Facilement inflammable	Xn : Nocif		
1. Identification de la substance / préparation et de la société / entreprise			
IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE Nom commercial Origine N° de code de la FDS UTILISATION DU PRODUIT RESPONSABLE DE LA MISE SUR LE MARCHÉ Nom / raison sociale NUMÉRO D'APPEL D'URGENCE Organisme consultatif officiel		Benzène,méthyl- TOLUENE FAO: FINA Antwerp Olefins (B) Gonfreville (F) Raffinerie de Feyzin (F) ATOF-009 matière première , Intermédiaire de synthèse , solvant voir en bas de page. N° d'appel d'urgence de TOTAL PETROCHEMICALS: • Europe et Amérique francophone: + 33 1 49 00 00 49 • Afrique francophone: +961 3 487 287 F: Centre anti-poisons français: ORFILA - Tel : 01.45.42.59.59 B: Centre anti-poisons belge: +32.(0)70/245.245 CH: le Centre Suisse d'information Toxicologique (CSIT) à Zürich fournit des renseignements : • en cas d'urgence (24h/24) au numéro: 145 (appels depuis la Suisse) / +41.1.251 51 51 (appels depuis l'étranger) • sinon au numéro +41 (0)44.251.66.66 pendant les heures de bureau.	
2. Composition / information sur les composants			
SUBSTANCE Nom chimique Synonyme Formule chimique Concentration (%) Numéro CAS Numéro EINECS ou ELINCS Symbole(s) Phrase(s) R Substances contribuant aux dangers		Benzène,méthyl- Toluène C7H8 C6H5 - CH3 environ 99.7 % CAS: 108-88-3 EINECS: 203-625-9 F , Xn UE: Substances toxiques pour la reproduction de catégorie 3: Substances préoccupantes pour la fertilité dans l'espèce humaine ou préoccupantes pour l'homme en raison d'effets toxiques possibles sur le développement 11-38-48/20-63-65-67	

TOTAL PETROCHEMICALS

Fiche de données de sécurité

Produit :	TOLUENE	Page : 2 / 13
	version (fr) n° : 5.00	Révisée le : 21/09/2006 Remplace la fiche du : 17/08/2006
Nom	Benzène	
Concentration (%)	< 500 mg/kg	
Formule chimique	C ₆ H ₆	
Numéro CAS	CAS: 71-43-2	
Numéro EINECS ou ELINCS	EINECS: 200-753-7	
Symbole(s)	F , T	
	UE: Cancérogène catégorie 1: substance cancérogène pour l'homme	
	UE: Mutagène catégorie 2 : substance probablement mutagène pour l'homme.	
Phrase(s) R	11-36/38-45-46-48/23/24/25-65	
Phrase(s) R utilisées	certaines composants de cette préparation sont classés selon les directives Européennes mais leurs phrases de risque (R) ne sont indiquées que par leurs codes dans cette rubrique. vous trouverez le texte complet de ces phrases en rubrique 16	
3. Identification des dangers		
Substance(s) dangereuse(s)	Toluène	
Principaux dangers liés à l'utilisation	Facilement inflammable Nocif	
Effets néfastes pour la santé de l'homme		
Inhalation	Nocif par inhalation effets anesthésiants en cas d'inhalation de fortes concentrations de vapeur	
Contact avec la peau	Irritant pour la peau	
Contact avec les yeux	Irritant pour les yeux	
Ingestion	Nocif en cas d'ingestion. en cas d'ingestion accidentelle, le produit peut être aspiré dans les poumons en raison de sa faible viscosité et donner naissance à une pneumopathie d'inhalation se développant dans les heures qui suivent une surveillance médicale est indispensable pendant 48 heures	
Effets néfastes pour l'environnement	la réglementation interdit le rejet dans l'environnement. Nocif pour les organismes aquatiques	
Effets néfastes physico-chimiques	Facilement inflammable les vapeurs sont plus denses que l'air et peuvent se répandre le long du sol: le risque d'explosion est très élevé au niveau du sol. les frottements dus à l'écoulement du produit créent des charges d'électricité statique, il peut en résulter des étincelles provoquant l'inflammation ou l'explosion.	
4. Premiers secours		
Conseils généraux	Attention ! Liquide inflammable	
EN CAS DE TROUBLES GRAVES OU PERSISTANTS, APPELER UN MEDECIN OU DEMANDER UNE AIDE MEDICALE D'URGENCE.		
Voie d'exposition		
Inhalation	effets anesthésiants en cas d'inhalation de fortes concentrations de vapeur transporter la personne à l'air libre , si nécessaire, donner de l'oxygène pratiquer la respiration artificielle	

Fiche de données de sécurité

Produit :	TOLUENE	Page : 3 / 13
	version (fr) n° : 5.00	Révisée le : 21/09/2006 Remplace la fiche du : 17/08/2006
Contact avec la peau	en cas de troubles graves, appeler un médecin ou demander une aide médicale enlever immédiatement tout vêtement souillé ou éclaboussé laver abondamment les parties contaminées à l'eau et au savon. faire hospitaliser en cas de contamination grave.	
Contact avec les yeux	laver immédiatement et abondamment avec de l'eau, en écartant les paupières consulter un ophtalmologiste	
Ingestion	ne faire boire aucun liquide et ne pas faire vomir (risque d'aspiration pulmonaire) risque de troubles graves en cas d'aspiration dans les poumons (au cours de vomissements par exemple) transporter d'urgence en milieu hospitalier.	
Protection des sauveteurs	au cas où l'exposition est susceptible de dépasser la limite d'exposition professionnelle, dans un endroit bien aéré, utiliser un appareil de protection respiratoire; dans un espace confiné, utiliser un appareil à adduction d'air.	
Autres informations	se référer au § 11 pour une description plus détaillée des effets.	
5. Mesures de lutte contre l'incendie		
Mesures techniques	prévenir immédiatement les pompiers. éloigner le personnel non concerné.	
Moyens d'extinction Approprié(s)	dioxyde de carbone (CO2), poudres sèches, mousses. refroidir les surfaces exposées au feu (par exemple les bacs aériens). cette action ne doit être effectuée que par du personnel ayant subi l'entraînement adéquat.	
Déconseillé(s)	ne jamais utiliser de lances d'incendie (jet bâton) car elles pourraient favoriser la dispersion des flammes	
Risques particuliers liés à l'exposition	les vapeurs sont plus denses que l'air et peuvent se répandre le long du sol: le risque d'explosion est très élevé au niveau du sol.	
Danger spécifique	la combustion complète, en présence d'excès d'air, génère du dioxyde de carbone (CO2), de la vapeur d'eau , NOx. la combustion incomplète génère en outre du monoxyde de carbone (CO), de la suie et des produits de craquage: aldéhydes, cétones , carbone , hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) , etc...	
Protection des intervenants	utiliser des outils de sûreté ne provoquant pas d'étincelles porter un appareil respiratoire approprié, s'il existe un risque d'exposition aux vapeurs ou aux fumées. protéger le personnel de lutte contre l'incendie par des rideaux d'eau.	
6. Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle		
Précautions individuelles	en fonction des conditions d'exposition, porter: gants industriels , lunettes de sécurité , masque respiratoire , bottes . les déversements de produits peuvent rendre les surfaces glissantes les fuites ou dispersions accidentelles du produit représentent un danger majeur d'incendie et d'explosion.	

TOTAL PETROCHEMICALS

Fiche de données de sécurité

Produit :		TOLUENE		Page : 4 / 13	
		version (fr) n° : 5.00		Révisée le : 21/09/2006 Remplace la fiche du : 17/08/2006	
voir aussi rubriques 8 et 13 Précautions pour l'environnement		concevoir les installations et prendre toute mesure pour éviter la pollution des eaux et du sol. éviter que le produit ne se déverse dans un réseau d'assainissement ou un cours d'eau ni ne contamine le sol.			
Mesures après fuite / épandage		prévenir immédiatement le service de sécurité et d'environnement. prévenir immédiatement les pompiers. éloigner le personnel non concerné. arrêter la fuite à la source si cela est possible, sans mettre en péril l'opérateur.			
sur le sol		éviter la proximité de surfaces chaudes, de flammes, d'électricité statique ou d'étincelles. récupération dans le sol à l'aide de moyens physiques. ne jamais utiliser d'agents dispersants. éliminer selon les règlements locaux ou nationaux en vigueur. éliminer ce produit dans un centre agréé de collecte des déchets chimiques dangereux ou spéciaux.			
sur l'eau		produits absorbants flottants puis ramassage mécanique.			
7. Manipulation et stockage					
Important		il convient également de se conformer à toute autre disposition nationale applicable à ce produit.			
MANIPULATION		conserver dans un endroit bien ventilé. éviter la formation ou la diffusion de vapeurs, fumées ou d'aérosols dans l'atmosphère. (en particulier, lors des opérations de chargement ou de déchargement du produit) éviter le contact avec la peau et les yeux. Ne pas manger, ne pas boire et ne pas fumer pendant l'utilisation. en cas d'exposition possible utiliser des vêtements de protection appropriés, notamment des gants			
Mesures techniques		utiliser des chaussures de sécurité et des vêtements de protection appropriés ne générant pas de charges électrostatiques. les opérations d'inspection, de stockage, de nettoyage et de maintenance des réservoirs de stockage impliquent le respect de procédures strictes n'intervenir que sur des réservoirs froids, dégazés et aérés (risque d'atmosphères explosives) prendre des mesures de précaution contre les décharges d'électricité statique pouvant se produire lors d'opérations de mélange et de transfert. prévoir un équipement électrique antidéflagrant approprié relier tous les matériaux conducteurs à la terre. concevoir les installations pour éviter toute propagation de nappe enflammée.			
Conseils d'utilisation		Utiliser le produit seulement dans un système fermé Proscrire l'air pour les transferts Utiliser une faible vitesse de circulation (électricité statique) Prendre des précautions particulières dans le cas où l'utilisation ou la transformation du produit conduirait à des émulsions stables avec l'eau			

Fiche de données de sécurité

Produit :		TOLUENE	Page : 5 / 13
		version (fr) n° : 5.00	Révisée le : 21/09/2006 Remplace la fiche du : 17/08/2006
STOCKAGE	n'utiliser que des récipients, joints, tuyauteries,...résistant aux hydrocarbures aromatiques. stocker loin des sources de chaleur. éviter l'accumulation d'électricité statique en mettant à la terre les équipements. prévoir une cuve de rétention. éviter acides forts et oxydants		
Matières incompatibles			
Matériaux d'emballage			
Recommandés	acier ordinaire , acier inoxydable		
UTILISATION(S) PARTICULIERE(S)	pas d'information disponible		
se reporter au point 8			
8. Contrôle de l'exposition / protection individuelle			
Paramètres de contrôle			
VALEURS LIMITES D'EXPOSITION	Toluène: F (2005): VME: 100 ppm - 375 mg/m³- VLE: 150 ppm - 550 mg/m³ B (2002): VL (8h) : 50 ppm - 191 mg/m³ (classe D) CH (2005): VME 50 ml/m³ - 190 mg/m³ - VLE 200 ml/m³ - 760 mg/m³ (4x15) US (ACGIH-2006): TLV- 8h TWA: 50 ppm (risque de pénétration cutanée) A4; BEI CE (2006): VL (8h): 50 ppm - 192 mg/m³; (15 min) : 100 ppm - 384 mg/m³ (peau) Benzène: F(2005):VME: 1 ppm - 3.25 mg/m³ C1 B (2002): VL (8h): 1 ppm - 3.25 mg/m³ (classes D,C) CH (2005): VME (8h): 1 ml/m³ - 3.2 mg/m³ C1-M2 L (2002): VL (8h): 3.25 mg/m³ - 1 ppm (peau) CE (1999): 1 ppm - 3.25 mg/m³ (peau) US (ACGIH-2006): TLV - 8h TWA: 0.5 ppm - TLV - 15 min STEL: 2.5 ppm (peau) A1; BEI		
CONTRÔLE DE L'EXPOSITION			
Contrôle de l'exposition professionnelle			
Equipement de protection individuelle			
Protection respiratoire	masque respiratoire type de filtre recommandé : A		
Protection des mains	gants imperméables et résistants aux hydrocarbures aromatiques		
En cas d'immersion:	matière recommandée: polymère fluoré ou alcool polyvinylique épaisseur de la couche : toutes épaisseurs temps de passage selon EN 374-3 > 480 minutes		
En cas de contact par projection:	matière recommandée: nitrile épaisseur de la couche > 0.45 mm temps de passage selon EN 374-3 > 20 minutes		

Fiche de données de sécurité

Produit :	TOLUENE	Page : 6 / 13
	version (fr) n° : 5.00	Révisée le : 21/09/2006 Remplace la fiche du : 17/08/2006
Remarques:	les gants peuvent être dégradés au contact de ce produit. <ul style="list-style-type: none">• vérifier soigneusement l'absence de dégradation ou de crevasses avant réutilisation et rejeter tout gant dont le temps de passage est révolu.• Le temps de passage est fonction de la température, de la nature du gant, de son épaisseur et de sa technique de construction. Ce paramètre est mesuré en laboratoire selon la norme EN 374 , dans des conditions standardisées correspondant à un contact statique, et n'est pas nécessairement représentatif du risque sur le lieu du travail. Contactez votre fournisseur de gants pour une meilleure information quant à leur sélection et leur résistance au produit.	
Protection de la peau et du corps	disposer de douches et de fontaines oculaires (brûlures de la peau)	
Protection des yeux	lunettes de sécurité	
Autres protections individuelles	en cas d'exposition possible utiliser des vêtements de protection appropriés, notamment des gants , masque pour le visage (des lunettes de protection ne protègent que les yeux) , bottes , chaussures de sécurité antidérapantes dans tous les locaux où des fuites ou dispersions accidentelles de produit peuvent se produire.	
Mesures d'hygiène industrielle	éviter la formation ou la diffusion de vapeurs, fumées ou d'aérosols dans l'atmosphère. (en particulier, lors des opérations de chargement ou de déchargement du produit) éviter le contact avec la peau et les yeux. ne pas entreposer en présence de produits alimentaires. éviter les projections (vêtements appropriés, écrans protecteurs des machines, etc..). Ne pas manger, ne pas boire et ne pas fumer pendant l'utilisation. laver abondamment les parties contaminées à l'eau et au savon. ne pas s'essuyer les mains avec des chiffons qui ont servi au nettoyage changer de vêtements dès qu'ils sont contaminés et de toute façon à la fin du travail.	
Contrôle d'exposition lié à la protection de l'environnement	non réglementé	
9. Propriétés physiques et chimiques		
INFORMATIONS GÉNÉRALES		
Etat physique à 20°C	liquide	
Couleur	incolore	
Odeur	aromatique	
INFORMATIONS IMPORTANTES RELATIVES À LA SANTÉ, À LA SECURITÉ ET À L'ENVIRONNEMENT		
Changement d'état à 1013 hPa		
Point de fusion (°C)	-95	
Température d'ébullition initiale(°C)	109.6	
Température d'ébullition finale (°C)	111.6	
Température critique (°C)	319 °C (Pression = 4110 kPa)	
Point d'éclair (ASTM D 92) (°C)	4 à 6 (Coupelle fermée de Pensky/Martens)	

TOTAL PETROCHEMICALS

Fiche de données de sécurité

Produit :		TOLUENE		Page : 7 / 13
		version (fr) n° : 5.00	Révisée le : 21/09/2006 Remplace la fiche du : 17/08/2006	
Température d'auto-inflammation (°C)		530 à 650 cette valeur peut être notablement abaissée dans des conditions particulières (oxydation lente sur milieux fortement divisés). il convient de noter que les valeurs des températures d'auto-inflammabilité sont données sous toute réserve. en effet, certaines valeurs diffèrent fortement suivant les sources d'informations.		
Limites d'explosivité (% vol)				
Supérieure		6.7		
Inférieure		1.3		
Pression de vapeur (hPa)		29 (T = 20°C) 49 (T = 30°C) 121 (T = 50°C) 272 (T = 70°C)		
Densité de vapeur relative (air=1)		3.1 à 3.2		
Masse volumique à 20°C (kg/m³)		865 à 871		
Comportement vis à vis de l'eau à 20°C		insoluble		
Soluble dans		solvants organiques , corps gras , huile minérale		
Log P n-octanol / eau à 20°C		2.65 à 2.69		
pH (produit concentré)		pas concerné		
Viscosité (mPa.s)		environ 0.7 (T = 20°C)		
Tension superficielle à 40°C (mN/m)		29		
Poids moléculaire (kg/kmol)		92		
Constante de Henry (kPa.m³/mol)		0.6		
AUTRES DONNÉES				
Vitesse d'évaporation (éther=1)		6.1		
10. Stabilité et réactivité				
Stabilité		produit stable aux conditions usuelles de stockage, de manipulation et d'emploi		
Réactions dangereuses		Facilement inflammable		
CONDITIONS À ÉVITER		éviter la proximité de surfaces chaudes, de flammes, d'électricité statique ou d'étincelles.		
MATIÈRES À ÉVITER		éviter acides forts et oxydants , halogènes (Fluor, Chlore, Brome, Iode)		
Produits de décomposition		la combustion complète, en présence d'excès d'air, génère du dioxyde de carbone (CO2) et de la vapeur d'eau. la combustion incomplète génère en outre du monoxyde de carbone (CO), de la suie et des produits de craquage: aldéhydes, cétones		
11. Informations toxicologiques				
TOXICITÉ AIGUË				
Inhalation		Nocif par inhalation Risque de: maux de tête , somnolence , nausée , troubles neurologiques en cas d'inhalation de fortes concentrations de vapeur: perte de conscience , coma , peut provoquer la mort		

Fiche de données de sécurité

Produit :	TOLUENE	Page : 8 / 13
	version (fr) n° : 5.00	Révisée le : 21/09/2006 Remplace la fiche du : 17/08/2006
Inhalation (rat) CL50 / 4 h	12.5 à 28.8 mg/l (3330 à 7680 ppm) Nocif par inhalation	
<u>Ingestion</u>	en cas d'ingestion accidentelle, le produit peut être aspiré dans les poumons en raison de sa faible viscosité et donner naissance à une pneumopathie d'inhalation se développant dans les heures qui suivent une surveillance médicale est indispensable pendant 48 heures Risque de: troubles de la digestion : diarrhée et vomissements . troubles neurologiques Nocif en cas d'ingestion.	
* Administration orale (rat) DL50 (mg/kg)	5500 à 7500 mg/kg	
<u>Contact avec la peau</u>	En cas de contact important avec la peau, la pénétration cutanée peut entraîner des effets toxiques	
Administr. cutanée(lapin) DL50 (mg/kg)	8400 à 18000 mg/kg - pratiquement non nocif par contact avec la peau	
EFFETS LOCAUX		
<u>Inhalation</u>	en cas d'inhalation de fortes concentrations de vapeur: Risque d'irritation du système respiratoire	
<u>Contact avec la peau</u>	Une exposition répétée ou prolongée peut provoquer une irritation de la peau et des dermatites à cause des propriétés dégraissantes du produit irritant (lapin)	
<u>Contact avec les yeux</u>	Le contact avec le liquide ou l'exposition aux vapeurs peut entraîner une irritation des yeux. irritant (lapin)	
SENSIBILISATION		
<u>Contact avec la peau</u>	d'après les informations disponibles, n'est pas considéré comme sensibilisant.	
TOXICITÉ CHRONIQUE	troubles graves possibles organe(s) cible(s) : à forte dose : foie , reins , système nerveux central dose / concentration maximale sans effet observé : inhalation : 300 ppm (1125 mg/m³) - (rat) / 2 ans voie orale : 300 mg/kg / jour(s) - (rat) / 13 semaines	
EFFETS SPÉCIFIQUES		
<u>Génotoxicité</u>	globalement, non-génotoxique	
<u>Cancérogénèse</u>	Toluène : Absence d'effets cancérogènes chez l'animal (rat) (souris) / inhalation Le contact prolongé et répété avec le produit, notamment en cas de mauvaise hygiène cutanée, pourrait entraîner l'apparition d'affections hématologiques à long terme, en raison de la présence de traces de benzène.	
<u>Toxicité pour la reproduction</u>	UE: Substances toxiques pour la reproduction de catégorie 3: Substances préoccupantes pour la fertilité dans l'espèce humaine ou préoccupantes pour l'homme en raison d'effets toxiques possibles sur le développement	
* Fertilité	absence d'effets toxiques sur la fertilité (animal)	
Développement foetal	un retard de la croissance foetale a été rapporté, après inhalation volontaire de vapeurs du produit à fortes concentrations pendant la gestation (homme)	

Fiche de données de sécurité

Produit :	TOLUENE	Page : 9 / 13
	version (fr) n° : 5.00	Révisée le : 21/09/2006 Remplace la fiche du : 17/08/2006
12. Informations écologiques		
Information sur les effets écologiques		
MOBILITÉ		
eau / air	le produit s'évapore dans l'atmosphère.	
temps de ½ vie (évaporation)	2.9 à 5.7 heure(s) (mesuré)	
sol et sédiments	l'adsorption est faible à modérée : log Koc = 1.50 - 2.20 (mesuré)	
eau	le produit s'étale à la surface de l'eau, une faible fraction peut s'y solubiliser.	
PERSISTANCE ET DÉGRADABILITÉ		
eau	non hydrolysable	
Biodégradabilité	le produit est facilement biodégradable dans l'environnement aquatique : 80 % - 20 jour(s)	
DThO (gO2/g)	3.13	
DBO 5 (gO2/g)	1.23	
DBO 5/ DThO	environ 0.4	
air		
temps de ½ vie	dégradation par les radicaux OH : 1.3 à 2 jour(s) (mesuré) dégradation par l'ozone : 30 jour(s)	
POTENTIEL DE BIO-ACCUMULATION		
Facteur de bio-concentration (FBC)	le potentiel de bioaccumulation de ce produit dans l'environnement est faible 90 (poisson)	
ECOTOXICITÉ		
CL50-96 heures- poisson (mg/l)	5.5 à 31.7 mg/l (Toxique pour les organismes aquatiques)	
CE50-48 heures-Daphnia magna (mg/l)	11.5 mg/l (Nocif pour les organismes aquatiques)	
CI50-72 heures-Algue (mg/l)	134 à 245 mg/l (Selenastrum capricornutum) (peu nocif pour les organismes aquatiques)	
CE50-bactéries (24 heures) (mg/l)	(Pseudomonas putida) : 29 mg/l	
<u>Toxicité à long terme</u>	poisson : (Oncorhynchus mykiss) : 1.4 mg/l - 27 jour(s) (dose / concentration maximale sans effet observé) daphnie : 0.74 mg/l - 7 jour(s) (dose / concentration maximale sans effet observé)	
TOXICITÉ TERRESTRE		
<u>Toxicité aiguë</u>	(lombric) : 15 mg/l - 28 jour(s) (dose / concentration maximale sans effet observé)	
EFFETS NOCIFS DIVERS		
	précurseur de l'ozone (basse atmosphère) POCP (Photochemical Ozone Creation Potential) = 63 (Ethylène : POCP = 100)	
13. Considérations relatives à l'élimination		
Elimination des déchets	déchet dangereux éliminer conformément aux prescriptions locales applicables retraitement industriel par distillation récupération par un ramasseur agréé incinération	

Fiche de données de sécurité

Produit :	TOLUENE	Page : 10 / 13
		Révisée le : 21/09/2006
	version (fr) n° : 5.00	Remplace la fiche du : 17/08/2006
Elimination des emballages souillés N° de déchet industriel CE N° de déchet industriel (CH)	ne pas rejeter ce produit dans l'environnement éliminer conformément aux prescriptions locales applicables 14 06 03: autres solvants et mélanges de solvants code 2: Solvants et déchets contenant des solvants code 1222: Mélanges de solvants non chlorés, y compris les solvants très souillés ou code 1260: Résidus de distillation non aqueux et non halogénés, provenant de la régénération des solvants. (Toluène) provenance 5: Industrie chimique code 45: Pétrochimie	
14. Informations relatives au transport		
Route (ADR) / Rail (RID)		
Numéro ONU	1294	
Désignation exacte d'expédition	TOLUÈNE	
Numéro d'identification du danger	33	
Classe	3	
code de classification	F1	
Groupe d'emballage	II	
Etiquette(s)	3	
Transport sur le Rhin (ADNR)		
Numéro d'identification de la matière	1294	
Classe	3	
code de classification	F1	
Groupe d'emballage	II	
Etiquette(s)	3	
Maritime (IMO)		
IMDG		
Numéro ONU	1294	
Classe ou division	3	
Risque(s) subsidiaire(s)	-	
Groupe d'emballage	II	
Etiquette(s) IMDG	3	
IMDG-Pollution marine	non	
Voies aériennes (OACI / IATA)		
Numéro ONU (ou ID)	1294	
Classe ou division	3	
Risque subsidiaire	-	
Etiquette(s) de danger	Class 3 - Flammable Liquid	
Groupe d'emballage ONU	II	
15. Informations réglementaires		
Etiquetage CE	Classification selon les directives 67/548/CEE, 1999/45/CE et leurs mises à jour.	
Symbole(s) CE	F : Facilement inflammable	

TOTAL PETROCHEMICALS

Fiche de données de sécurité

Produit :	TOLUENE	Page : 11 / 13
	version (fr) n° : 5.00	Révisée le : 21/09/2006 Remplace la fiche du : 17/08/2006
Substances contribuant aux dangers Phrase(s) R	<p>Xn : Nocif UE: Substance toxique pour la reproduction de catégorie 3 Benzène,méthyl- R 11 :Facilement inflammable. R 38 :Irritant pour la peau. R 48/20 :Nocif: risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation. R 63 :Risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant. R 65 :Nocif: peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion. R 67 :L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges. (S 2 :Conserver hors de la portée des enfants.) S 16 :Conserver à l'écart de toute source d'ignition - Ne pas fumer. S 25 :Eviter le contact avec les yeux. S 29 :Ne pas jeter les résidus à l'égout. S 33 :Eviter l'accumulation de charges électrostatiques. S 36/37 :Porter un vêtement de protection et des gants appropriés. S 62 :En cas d'ingestion, ne pas faire vomir. Consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.</p>	
Phrase(s) S	<p>Le personnel régulièrement en contact avec ce produit doit être suivi par le médecin du travail. il convient également de se conformer à toute autre disposition nationale applicable à ce produit. EINECS: 203-625-9 Nr: 601-021-00-3</p>	
Autres	<p>WGK 3: très dangereux pour le milieu aquatique. 194</p>	
Numéro EINECS Numéro dans l'Annexe I Réglementations nationales	<p>200000 kg classe 1 (Toluène) enregistré dans l'inventaire Européen EINECS (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances)- Directive 79/831/CEE, sixième Modification de la directive 67/548/CEE (substances dangereuses). enregistré dans l'inventaire des Etats Unis: TSCA (Toxic Substances Control Act) ; CAS: 108-88-3 enregistré dans l'inventaire canadien: DSL (Domestic Substances List) enregistré dans l'inventaire japonais: ENCS (Existing & New Chemical Substances) Nr: 3-2 enregistré dans l'inventaire australien: AICS (the Australian Inventory of Chemical Substances). enregistré dans l'inventaire coréen: ECL (Existing Chemical List). Nr: KE-33936 enregistré dans l'inventaire philippin: PICCS (Philippine Inventory of Chemicals and Chemical Substances). enregistré dans l'inventaire suisse: (Liste des toxiques IGS 2003-2004) : classe de toxicité: 4 ; no: G-2953 (Toluène)</p>	
* Wassergefährdungsklasse Numéro de substance dangereuse Réglementation suisse Seuil quantitatif OPEL du 1er juillet 1998 Enregistrement		

TOTAL PETROCHEMICALS

Fiche de données de sécurité

Produit :	TOLUENE	Page : 12 / 13
	version (fr) n° : 5.00	Révisée le : 21/09/2006 Remplace la fiche du : 17/08/2006
enregistré dans l'inventaire chinois: CRC-SEPA (Chemical Registration Center for Chinese State Environmental Protection Administration) enregistré dans l'inventaire Israélien des Substances Chimiques. : 97.2		
16. Autres informations		
Conseils relatifs à la formation	l'utilisation de ce produit demande une formation spécifique. le travailleur doit recevoir toutes les indications nécessaires à la manipulation en toute sécurité du produit. (protections individuelles et règles de bonne pratique)	
Utilisations recommandées & restrictions	Réservé aux utilisateurs professionnels	
Phrase(s) R utilisées	R 11 :Facilement inflammable. R 36/38 :Irritant pour les yeux et la peau. R 38 :Irritant pour la peau. R 45 :Peut provoquer le cancer. R 46 :Peut provoquer des altérations génétiques héréditaires. R 48/20 :Nocif: risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation. R 48/23/24/25 :Toxique:risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion. R 63 :Risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant. R 65 :Nocif: peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion. R 67 :L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges.	

TOTAL PETROCHEMICALS

Fiche de données de sécurité

Produit :	TOLUENE	Page : 13 / 13
	version (fr) n° : 5.00	Révisée le : 21/09/2006
Sources des données utilisées	INRS:Fiche toxicologique n° 74, 2004	
<p>Fiche conforme aux normes définies par les directives 91/155/CEE, 93/112/CEE et 2001/58/CE. préparée conformément à l'article 14 de la directive 1999/45/CE.</p>		
<p>Ce document s'applique au produit EN L'ETAT, conforme aux spécifications fournies par TOTAL PETROCHEMICALS et utilisé seul. En cas de combinaisons ou de mélanges, s'assurer qu'aucun danger nouveau ne puisse apparaître. Les renseignements contenus dans cette fiche sont donnés de bonne foi et basés sur nos dernières connaissances relatives au produit concerné, à la date d'édition. Toutefois certaines données sont en cours de révision. L'attention des utilisateurs est attirée sur les risques éventuellement encourus lorsqu'un produit est utilisé à d'autres usages que ceux pour lesquels il est destiné. Cette fiche ne doit être utilisée et reproduite qu'à des fins de prévention et de sécurité. L'énumération des textes législatifs, réglementaires et administratifs ne peut être considérée comme exhaustive. Il appartient au destinataire du produit de se reporter à l'ensemble des textes officiels concernant l'utilisation, la détention et la manipulation du produit pour lesquelles il est seul responsable. L'utilisateur du produit doit également porter à la connaissance des personnes qui peuvent entrer en contact avec le produit (emploi, stockage, nettoyage des conteneurs, interventions diverses) toutes les informations nécessaires à la sécurité du travail, à la protection de la santé et de l'environnement, en leur transmettant cette fiche de données de sécurité.</p> <p>Les (*) indiquent les modifications par rapport à la version précédente.</p>		

9. CONCLUSIONS

Le laboratoire en exploitation est un outil:

- ✚ De connaissance des fluides pétroliers
- ✚ De contrôle du fonctionnement des procédés et des traitements chimiques associés
- ✚ De contrôle de la qualité des produits commerciaux.
- ✚ De surveillance de la corrosion interne des installations.

Il produit des analyses dont l'exactitude dépend principalement de la qualité des échantillonnages :

L'analyse soignée d'un mauvais échantillon sera toujours peine perdue.

La sécurité HSE du laboratoire de site est une composante de la sécurité totale d'un site qui demande beaucoup de vigilance, car elle cumule sur une surface réduite un nombre important de risques (incendie, chimique et toxique, électrique ...), il est impératif d'y faire respecter les règles et consignes de sécurité encadrant les activités.

10. GLOSSAIRE

11. SOMMAIRE DES FIGURES

Figure 1: Plan type avec implantation des équipements.....	19
Figure 2: Assemblage pour prélèvement sur bac	22
Figure 3: Assemblage pour prélèvement sur conduite (selon norme ASTM D20.55-T).....	23
Figure 4: Boucle d'échantillonnage (selon ASTM D4177).....	25
Figure 5: Schéma d'un chromatographe CPG	28
Figure 6: Chromatogramme de principe	29
Figure 7: Exemple de chromatogramme (1)	30
Figure 8: Exemple de chromatogramme (2)	30
Figure 9: Chromatographie du gaz de Lacq.....	31
Figure 10: Caractéristiques d'un pic.....	33
Figure 11: Principe de la spectroscopie.....	35
Figure 12: Schéma général de la spectroscopie d'absorption atomique.....	37
Figure 13: Exemple d'étiquetage	100

12. SOMMAIRE DES TABLES

Table 1: Caractéristiques et niveaux d'équipements minimum d'un laboratoire de chantier en mer	18
Table 2: Données d'une chromatographie du gaz de Lacq.....	32
Table 3: Méthodes d'analyse d'eau de chantier.....	46
Table 4: Mesures sur les huiles et les condensats stabilisés.....	73
Table 5: Mesures sur les gaz, les condensats non stabilisés et les gaz naturels liquéfiés	75
Table 6: Mesures sur l'eau d'injection et l'eau produite	79
Table 7: Mesures liées à la surveillance des traitements.....	85
Table 8: Exemple de valeurs limites d'exposition.....	100